Thesis AMSTERDAM 1919 5270

OVER DE TOEPASSING DER ELECTROMETRISCHE TITRATIES

J. PINKHOF

LEESMUSEUM AMSTERDAM M

52 10

OVER DE TOEPASSING DER ELECTROMETRISCHE TITRATIES

LEESMUSEUM
AMSTERDAM
M

OVER DE TOEPASSING DER ELECTROMETRISCHE TITRATIES

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE ARTSENIJBEREIDKUNDE AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. KOENRAAD KUIPER, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 27 JUNI 1919, DES NAMIDDAGS TE $3^1/_2$ UUR, IN DE SENAATSKAMER DER UNIVERSITEIT, DOOR **JACOB PINKHOF**, GEBOREN TE AMSTERDAM

DRUK VAN J. H. DE BUSSY, AMSTERDAM

IEFSMUSEUM

Aan mijn Ouders en mijn Verloofde.

Gaarne grijp ik deze gelegenheid aan om U, Hoogleeraren, Lectoren en Privaatdocenten, in het bijzonder die der Wis- en Natuurkundige Faculteit, die aan mijn academische vorming hebt bijgedragen, dank te zeggen voor al hetgeen Gij mij gedurende mijn studie hebt gegeven.

In de eerste plaats U, Hooggeleerde Promotor, Professor HONDIUS BOLDINGH, *voor de wijze, waarop Gij mij Uw onderwijs in de toegepaste scheikunde hebt doen genieten, de nimmer falende bereidvaardigheid, waarmee Gij mij steeds van goeden raad hebt gediend, en bovenal voor de groote welwillendheid, mij door U als mijn Promotor betoond.*

U, Hooggeleerde VAN DER WIELEN, *dank ik voor Uw onderwijs in de Artsenijbereidkunde, dat in mij de zoo onmisbare belangstelling voor den werkkring, waarop ik zal zijn aangewezen, heeft opgewekt, en niet minder voor de vele malen, dat Uwe raadgevingen mij van nut zijn geweest.*

Gij, Hooggeleerde VERSCHAFFELT, *hebt Uwe colleges in de Pharmacognosie in mij een groote liefde opgewekt voor dit zoo aantrekkelijk deel der Pharmaceutische studie.*

Hooggeleerde ATEN, *de tijd, welke ik op Uw laboratorium heb mogen doorbrengen, en waarin ik onophoudelijk van Uwe kennis en bereidwilligheid heb mogen genieten, zal bij mij steeds in dankbare herinnering blijven.*

U, Zeergeleerde REICHER, *zeg ik voor Uwe aangename colleges en voor de leerzame maanden, in Uw laboratorium doorgebracht, mijn besten dank.*

INHOUD

Bldz.

Inleiding 1
Grondslagen der methoden 2
Overzicht van de geschiedenis der methoden. 6
Eigen onderzoek over de potentiaalmethode.
A. Algemeen gedeelte 14
B. Speciaal gedeelte
I. Titratie der halogenen. 16
II. „ „ zware metalen met natriumsulfide 21
III. „ van basen met behulp der kwikoxyde-electrode . . . 31
IV. De waterstof-electrode. 38
V. Titraties met behulp van de oxydatiepotentiaal 46
Aanhangsel. Over de electrometrische titratie met gepolariseerde electrode volgens Dutoit 51

INLEIDING.

In deze studie is in de eerste plaats er naar gestreefd, aan te toonen, dat de electrometrische titratie zoowel in uitvoering als in apparatuur tot grooten eenvoud kan worden gebracht. Bij de bestudeering van elk onderdeel heeft dit denkbeeld als richtsnoer gediend, en alleen op toepassingen, die de gebruikelijke chemische methoden in eenvoud overtreffen, is nader ingegaan.

In geen enkel opzicht is getracht het onderwerp uit te putten. Integendeel is het mijn bedoeling geweest, te wijzen op het groote veld, dat op dit gebied nog braak ligt, en zijn de uitgewerkte toepassingen uit zooveel mogelijk verschillende gebieden gekozen.

Door het betrekkelijk geringe aantal benoodigdheden vallen de bestudeerde titraties voor een groot deel binnen het bereik van het practisch pharmaceutisch onderzoek. Het is dan ook mijn wensch, dat door deze studie niet alleen de apotheker bij het onderzoek van zijn geneesmiddelen zal zijn gebaat, maar dat daardoor ook zijn belangstelling zal worden gewekt voor dit onderdeel van de scheikunde, dat de aandacht van elkeen, die met zijn tijd wil meegaan, alleszins verdient.

GRONDSLAGEN DER METHODEN.

A. *Titratie door potentiaalmeting.*

De potentiaal, die een plaatje metaal aanneemt ten opzichte van een oplossing, waarin dit metaal in ionenvorm voorkomt, hangt ten nauwste samen met de concentratie van dit ion. Deze samenhang wordt uitgedrukt door de formule:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \, {}^{10}\log C,$$

waar E de potentiaal voorstelt (uitgedrukt in Volts) van het metaal ten opzichte van een oplossing met een concentratie C van dit ion, terwijl n de valentie van het ion voorstelt. Daar log C in de normaal-oplossing = 0 is, wordt de potentiaal in dat geval E_0. (De factor 0.058 geldt bij 18°; iedere graad temperatuurstijging vergroot haar met 0.0002).

Uit bovenstaande formule volgt, dat bij een toename van C in meetkundige reeks, de potentiaal slechts in rekenkundige reeks toeneemt, zoodat bij zeer kleine concentraties de potentiaalverandering bij geringe absolute toename van de concentratie veel grooter is dan bij dezelfde absolute toename van een meer geconcentreerde oplossing.

Welke gevolgen dit voor een titratie meebrengt, laat zich het best door een voorbeeld aangeven: Van 10 cc. normaal zilvernitraat wordt door toevoeging van 10 cc. n. keukenzout de zilverconcentratie veranderd van 1 in 10^{-5} (verzadigde chloorzilveroplossing). Log C neemt dus af met 5.0, dus E met 5 × 0.058 volt of 290 millivolt. Op welke wijze heeft nu deze potentiaaldaling plaats: de eerste 9.5 cc. reagens brengen de concentratie op $^1/_{40}$ terug[1]); de volgende 0.49 cc. op $^1/_{2000}$,

[1]) Door het reagens wordt de vloeistof 2 × verdund.

de volgende 0.01 cc. op $^1/_{100\,000}$. Door de laatste 0.01 cc. neemt de concentratie dus tot op $^1/_{50}$ af, hetgeen ook werd teweeggebracht door de voorafgaande 0.5 cc., terwijl de voorafgaande 9.5 cc. nog iets minder effect hadden. Wordt nu de logarithme van de concentratie (welke de potentiaal beheerscht van een zilver-electrode, in de oplossing gebracht) grafisch voorgesteld als functie van het aantal toegevoegde cc., dan zal een lijn ontstaan, die steeds sterker daalt en bij het einde der titratie nagenoeg verticaal valt.

Bij verdere toevoeging zal de overmaat Cl′ dezelfde veranderingen in omgekeerde volgorde ondergaan, als tevoren de zilverconcentratie: door de eerste 0.01 cc. van $^1/_{100\,000}$ op $^1/_{2000}$, enz. Nu blijft, volgens de wet der massawerking, het product [Ag·] [Cl′] constant, dus een vermeerdering der chloorconcentratie met het vijftigvoudige heeft een even groote vermindering van de zilverconcentratie tengevolge. Deze zal dus door 0.01, 0.5 en 20 cc. overmaat achtereenvolgens weer tot $^1/_{50}$, $^1/_{50}$ en $^1/_{20}$ verminderen, zoodat de grafische voorstelling begint met een sterke daling, welke daarop minder wordt. (Zie bijv. fig. 3).

Dezelfde regels gelden voor de waterstofionenconcentratie bij neutralisatie van zuren of basen. Hier immers treedt in de plaats van het oplosbaarheidsproduct de dissociatieconstante van water: [H·] [OH′] $= 10^{-14}$.

Van dit beloop der potentiaalcurve is nu gebruik te maken in de titreeranalyse: het steilste stuk der curve duidt het einde der reactie aan. Voor deze titratie komen echter slechts die ionen in aanmerking, welke de potentiaal van een electrode in alle concentraties scherp en terstond bepalen. Hieraan voldoen, min of meer, de volgende reacties:

1°. Neutralisatie of praecipitatie van zuren en basen, met behulp van de waterstof-electrode.

2°. Titratie van zilververbindingen met halogenen en omgekeerd, met behulp van de zilver-eleetrode.

3°. Titratie van die ionen, welke direct of indirect de potentiaal van een kwik-electrode beheerschen, bijv. S''-ionen bij aanwezigheid van kwiksulfide, OH-ionen bij aanwezigheid van geel kwikoxyde. Immers behoort bij elke concentratie dezer ionen, tengevolge van de constantheid van het oplosbaarheidsproduct, een bepaalde kwikconcentratie. Omgekeerd laten zich op deze wijze alle ionen titreeren, welke op hun beurt met S of OH een neerslag vormen.

4°. Oxydeer- en reduceermiddelen, die aan een platina-electrode een bepaalde potentiaal geven, afhankelijk van de concentratie. Zooals later zal blijken, geven deze laatste titraties weinig gunstige resultaten.

B. *Titratie door geleidbaarheidsmeting.*

Wanneer bij een electrolyt een tweede wordt gevoegd, dan zal, bij niet te groote concentratie, het aantal ionen der nieuwe oplossing eenvoudig de som bedragen van die der beide oorspronkelijke, en dus ook het geleidingsvermogen der vloeistof een toeneming ondergaan, die, afgezien van de volumevermeerdering der vloeistof, evenredig is aan de hoeveelheid toegevoegde electrolyt.

Wordt echter, door het ontstaan van een weinig geïoniseerde verbinding, een deel der ionen aan de oplossing onttrokken, dan zal de even bedoelde toename een zekere vermindering ondergaan, eveneens evenredig met de hoeveelheid toegevoegde vloeistof, totdat de reactie geëindigd is; waarna verdere toevoegingen weer het onverminderd effect hebben. Dit proces zal weer worden afgespiegeld in het geleidingsvermogen, dat dus aanvankelijk een geringere stijging ondergaat dan na het eindigen der reactie.

Door nu het geleidingsvermogen der oplossing na verschillende toevoegingen van reagens grafisch voor te stellen, zal een lijn ontstaan, die uit twee rechte stukken bestaat,

waarvan het eerste een geringere helling vertoont. Het snijpunt geeft het einde der reactie aan.

Dit punt is, door het rechte verloop der lijn, reeds te bepalen als twee punten van de beide stukken der lijn bekend zijn.

Is de weinig geïoniseerde verbinding, welke ontstaat, echter nog practisch waarneembaar geïoniseerd, zooals matig zwakke zuren en basen en matig oplosbare neerslagen, dan is het verloop der lijnen minder eenvoudig en dus het knikpunt niet zoo gemakkelijk af te leiden.

Deze methode is bruikbaar voor:

1°. Alle praecipitaties; ook eenigszins oplosbare neerslagen geven lijnen, die behalve in de nabijheid van het knikpunt, recht zijn.

2°. Neutralisatie van zuren en basen en hun verdringing door sterkere uit hun zouten.

Voorwaarden voor de uitvoerbaarheid zijn:

1°. Het ion, dat uit de oplossing verdwijnt, moet oorspronkelijk vrij aanwezig zijn en een belangrijk bedrag van de totale ionenconcentratie uitmaken.

2°. De temperatuur van de oplossing moet gedurende de geheele bepaling vrijwel constant blijven, in elk geval binnen niet meer dan 0.5° C. variëeren.

Het gebied van toepassing is voor deze titraties veel meer uitgebreid dan voor die met potentiaalmeting; evenwel kan, zooals verder zal blijken, voor vele der laatste met een veel eenvoudiger apparatuur worden volstaan, terwijl ook de uitvoering minder tijd en moeite neemt.

OVERZICHT VAN DE GESCHIEDENIS DER METHODEN.

De electrometrische titratie met behulp van de *potentiaalmeting* is het eerst toegepast door BEHREND (Zeitschr. f. physikal. Chemie *11*, 466 (1893)) op kwikzouten en in verband daarmee op de halogenen. Hij voert de potentiaal-bepaling gedurende de titratie uit, door het potentiaalverschil tusschen de behandelde vloeistof (V) en een normaal-electrode N (fig.1)

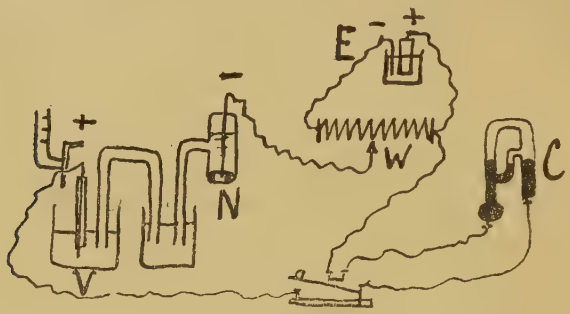

FIG. 1.

(doorgaans Hg—HgCl—0.1 n. KCl) te compenseeren met een spanning, met behulp van een knoppenweerstand W uit een Leclanché-element (E) verkregen. Wanneer de compensatie volkomen is geeft de ingeschakelde capillairelectrometer C geen uitslag. Op den weerstand wordt afgelezen, welk deel van de totale spanning van het element ter compensatie vereischt wordt; deze totale spanning wordt zoo nu en dan gecontroleerd met een normaal-element. (Methode van POGGENDORF en DU BOIS—REIJMOND).

In zijn publicatie, die over de potentiaal van verschillende kwikzoutoplossingen t. o. v. kwik handelt, bespreekt BEHREND

de titratie van de halogenen met mercuronitraat en, daar die van jodiden niet mogelijk is door ontleding van mercurojodide, tevens de halogeentitratie met zilvernitraat. Bij gelijktijdige aanwezigheid der halogenen titreert hij het jodide in ammoniakale oplossing en daarna, in de aangezuurde vloeistof, de som van bromide en chloride. De potentiaalsprong tusschen de praecipitatie van bromide en chloride is te weinig gedefiniëerd, zoodat hij de verhouding van deze door weging van het zilver-halogenide en indirecte berekening hieruit bepaalt.

De nauwkeurigheid der titratie vindt hij op $^1/_2$ %. Bij de uitvoering verricht hij niet voortdurend de potentiaalmeting, doch neemt hij het punt waar, waarop de capillair-electrometer plotseling een grooten uitslag vertoont.

Hetzelfde principe, dat BEHREND op de praecipitatie der halogenen toepaste, wordt door BÖTTGER (Zeitschr. f. physikal. Chemie *24*, 253 (1899) het eerst gebruikt voor de neutralisatie van *waterstofionen*, waarvan de concentratie wordt bepaald met de waterstofelectrode, die reeds vroeger was besproken, o. a. in OSTWALD's Lehrbuch der allgemeine Chemie (2e Druk II, 1, 895).

BÖTTGER hangt een met palladium bedekt goudblikje (in platina verdwijnt de opgenomen waterstof te snel door diffusie naar binnen) in een met waterstof gevuld klokje als waterstofelectrode. Voor de titratie hangt hij twee dezer electroden in twee vaten met de beginvloeistof, en titreert de vloeistof in een der vaten onder meting van het potentiaalverschil met het andere volgens boven beschreven compensatie-methode.

Schr. wijst op de fout, die door de diffusiepotentialen tegen de verbindingsvloeistof in de hevel wordt veroorzaakt, doch die niet kan worden gecorrigeerd, daar zij voortdurend verandert. Op de *plaats* van den sprong heeft deze fout echter geen invloed, op de grootte slechts een geringe.

Met behulp van deze titraties bepaalt schr. de curve der

H ionen-concentraties bij neutralisatie van verschillende sterke en zwakke zuren en basen, en van mengsels van meerdere.

Hetzelfde, wat de voorgaanden op praecipitatie en neutralisatie toepasten, bestudeert CROTOGINO (Zeitschr. f. anorg. Chemie *24*, 225 (1900)) ten opzichte van *oxydaties*.

Na een theoretische behandeling der oxydatiepotentialen, welke aan een platina-electrode tot uiting komen, wanneer ionen door verandering van valentie der elementen een positieve of negatieve lading af te geven hebben, bestudeert schr. het gedrag van de reductie-potentiaal der halogeen-ionen bij toevoeging van een oxydans ($KMnO_4$). Het beloop gehoorzaamt weer aan volkomen dezelfde regelen.

Alleen de oxydatie van jodiden verloopt voldoende snel om een behoorlijke meting mogelijk te maken, ook bij aanwezigheid van chloor en broom.

BÖTTGER's onderzoek is o. m. bevestigd en uitgebreid door HILDEBRAND (Journ. Americ. Chemical Society *1913*, 847).

Zijn toestel is in principe hetzelfde, doch den stoppenweerstand vervangt hij door een schuifweerstand, waarmede hij zonder aflezing compenseert, terwijl hij het potentiaalverschil der compensatiespanning direct afleest op een nauwkeurigen voltmeter.

Als waterstof-electrode gebruikt hij geplatineerd platinablik in een waterstofstroom.

Hij beveelt de methode in de eerste plaats aan om voor elke titratie den geschikten indicator op volkomen wetenschappelijken grondslag uit te kiezen. Voorts voor titraties in gekleurde vloeistoffen, die het gebruik van een indicator niet toelaten.

Verder voor eenige bijzondere gevallen:

1°. De oplossing van magnesium-ammoniumphosphaat in zoutzuur, getitreerd met natron, geeft een tweetal spron-

gen in de potentiaalcurve bij het begin en het einde der praecipitatie van het phosphaat.

2°. Titraties van zouten van zware metalen met natronloog, waarbij de zwakste basen het eerst praecipiteeren, dus bij de grootste waterstofionenconcentratie. Op deze wijze laten zich magnesium en calcium, ook bij aanwezigheid van ijzer, naast elkaar bepalen (alleen in normaal-oplossing; fout $\pm$ 1 %). Evenzoo wordt aluminium bepaald.

De platina-electrode zonder waterstof gebruikt schr. voor de oxydatie van ferrosulfaat met bichromaat onder meting van de oxydatiepotentiaal.

Op geheel andere wijze stelt SALOMON (Zeitschrift für Elektrochemie *4*, 71 (1897)) een electrometrische titratie voor:

Bij het zenden van een zwakken stroom door een electrolyt, gepaard met electrolyse, zal de hoeveelheid electriciteit, die door de oplossing gaat, afhangen van het aantal ontlaadbare ionen, dat de electroden kan bereiken. Daar in de naaste omgeving der kathode de concentratie spoedig tot een zeer gering bedrag daalt, zullen steeds zóóveel ionen worden ontladen, als in denzelfden tijd uit de oplossing door de „geevacueerde" laag heen kunnen dringen, hetzij door diffusie of voortbewogen door den stroom. Bij een voldoende stroomdichtheid is de concentratie aan het kathode-oppervlak tot een minimum gedaald, dus zal de diffusie evenredig toenemen met de concentratie buiten de geëvacueerde laag.

Plaatst men nu een tweetal zilverelectroden in een zilveroplossing, dan zal bij een geringe spanning, die constant wordt gehouden, de stroomsterkte recht evenredig zijn met de zilverconcentratie, daar alleen zilverionen zonder overspanning worden afgescheiden. Bij toevoeging van zilvernitraat aan een chloride-oplossing zal dus de eerste druppel overmaat een plotselinge toename der stroomsterkte veroorzaken, die bij verdere toevoeging zal voortgaan. Schr. neemt waar met den galvanometer of, door middel van een relais, met een telefoon.

Deze titratie, hoewel zeer elegant, had weinig toekomst, daar concentratiesprongen, die zich in zeer verdunde oplossing afspelen, zooals die tusschen verzadigd zilverjodide en zilverbromide van 10^{-8} tot 10^{-6}, zeer weinig absoluut verschil in stroomsterkte geven, terwijl deze sprongen op de potentiaal een even sterken invloed hebben als bijv. van 10^{-6} tot 10^{-4}. Zij is dan ook weinig nagevolgd.

Terwijl BEHREND's methode slechts voor die metalen bruikbaar is, welke met hun oplossing een goed gedefiniëerden potentiaalsprong geven, dus voorn. zilver en kwik, brengt DUTOIT (DUTOIT en VON WEISSE, Journal de Chimie Physique IX (1911), 578) een wijziging in de methode aan, die ze ook voor minder edele metalen geschikt maakt. Hij gebruikt uitsluitend een platina-electrode, die hij echter gedurende de bepaling als kathode gebruikt tegenover een hulp-electrode van platina, zoodat de eerstgenoemde zich met een laagje van het metaal bedekt en den gewenschten potentiaalsprong aangeeft, dien hij op de gewone wijze meet. Om verarming der vloeistof aan ionen te voorkomen wordt de vloeistof geroerd door rotatie der kathode.

De hulpstroom wordt door middel van een grooten weerstand op $\pm$ 0.0001 ampère gehouden; de sterkte van dezen stroom heeft grooten invloed op de uitkomst der bepaling en moet voor elk geval experimenteel worden vastgesteld. Ook toevoegingen van vreemde stoffen kunnen de uitkomst sterk beïnvloeden.

Door deze wijzigingen wordt de methode uitgebreid op koper- en goudzouten (te titreeren met sulfide-oplossing), voorts de halogenen en ferrocyaniden.

Van bijzonder belang zijn de bepaling van uiterst geringe hoeveelheden goud, zilver en koper (tot 10^{-6} n. oplossing!), van sporen jodium naast andere halogenen en van sporen chloride in chloraat.

Van de toepassingen der potentiaalsprong-titratie uit den allerlaatsten tijd valt nog te noemen een zinkbepaling met geelbloedloogzout, waarbij de reductie-potentiaal van deze ferroverbinding, waargenomen aan een platina-electrode, als aanwijzing van de eerste overmaat dient. (RUSSEL VON BICHOWSKY, Z. f. angewandte Chemie *84*, (1918), 310.)

Het gebruik der waterstofelectrode heeft thans zeer algemeen ingang gevonden in de physiologische chemie. Een uitvoerige beschrijving van dit onderwerp is te vinden in L. MICHAELIS, *Die Wasserstoffionenkonzentration.* Berlin 1914.

In Nederland is op het gebied dezer titraties nog weinig gewerkt. Hier zijn te vermelden de potentiaalmetingen bij oxydantia, ten behoeve van bestaande titraties met kleursomslag, verricht door C. BLOMBERG (Diss. Amsterdam, 1918) voor ferrizouten en jodium, en door KOLTHOFE (Diss. Utrecht, 1918) voor jodiumoplossingen. Een overzicht van den laatste betreffende het gebruik der waterstofelectrode [1]) verdient hier vermelding.

De titratie met behulp van het geleidingsvermogen is feitelijk het eerst toegepast door BERTHELOT (Ann. de Chimie et de Physique VI série, 1891, No. 23 en 24), hoewel de methode toen nog niet geschikt was voor gebruik in de practijk.

Hoewel de geleidbaarheidsbepaling met wisselstroom voor titraties veel meer geschikt is, daar de verandering van samenstelling der vloeistof zonder verwisseling van vat direct door meting kan worden gevolgd, was deze bepaling toendertijd nog zóó onvolmaakt, dat de fout minstens $2^1/_2$ % in zeer verdunde oplossingen nog veel meer bedroeg. Hij past daarom de electrometrische methode van LIPPMANN toe; de vloeistof wordt, evenals een andere van bekend geleidingsvermogen, in een vat met grooten weerstand gebracht en beide vloeistoffen in een stroomkring ingeschakeld; achtereenvolgens

---

[1]) Uitgaven der N.V. v/h J. C. TH. MARIUS, Utrecht, n⁰. III.

worden nu de potentiaalverschillen bepaald, die tusschen de beide uiteinden van elk der vaten heerschen, en die zich verhouden als de weerstanden der vaten.

BERTHELOT gaat de veranderingen na, die het geleidend vermogen van anorganische en organische zuren bij neutralisatie met sterke en zwakke basen ondergaat en stelt daarvan de curven vast, die het bekende knik-verloop vertoonen.

Eerst DUTOIT en MOJOÏU [1]) maken van deze curven gebruik voor practische toepassing. Het regelmatig verloop der curven, die bij goede geleiders uit twee rechte lijnen bestaan, en de gemakkelijke uitvoering der geleidbaarheidsbepaling maken, dat de titraties in korten tijd nauwkeurig kunnen worden uitgevoerd.

Behalve voor neutralisaties en voor verdringing van zwakke basen en zuren door sterkere wordt door schr. de bruikbaarheid voor een zeer groot aantal praecipitaties uitgewerkt.

Schr. maken gebruik van het thans algemeen toegepaste toestel voor geleidbaarheidsmeting, dat hier wel geen nadere beschrijving behoeft.

De praecipitatie-analyse kan worden toegepast op alle neerslagen, die constant van samenstelling zijn en niet te sterk adsorbeeren, dus op de bepaling van halogenen, sulfaat, phosphaat, carbonaat, chromaat, oxalaat, cyanide, rhodanide, aardalkaliën, zilver, lood; op de scheiding der aardalkaliën, alkaliën en halogenen.

Bij de hydroxyden en sulfiden der zware metalen stoort de sterke adsorptie.

De fouten der bepalingen blijven beneden $^1/_2$ %.

Van practische toepassingen noemen schr.: bepaling van sulfaat, vrij zuur en looistof in wijn doormiddel van bariet [2]) en bepaling van ammonia, organische basen (vrij en gebonden)

---

[1]) DUTOIT en MOJOÏU, Journal de Chimie Physique *8*, 12 (1910).

[2]) DUTOIT & DUBOUX, *Comptes Rendus* 1908; DUBOUX, thèses, Lausanne 1908.

en zuren (vrij en gebonden) in urine resp. met natronloog en zoutzuur.

De praecipitatie van de sulfiden der zware metalen is nog bestudeerd door HENGEVELD (thèses, Lausanne 1911) die vond dat Cu, Pb, Bi, Cd en Zn uit $^1/_{50}$ n. oplossing bij afwezigheid van andere metalen goed te titreeren waren.

KOLTHOFF bepaalt vrij chroomzuur en chromaat in bichromaat doormiddel van de geleidbaarheidstitratie. [1])

---

[1]) I. M. KOLTHOFF. Het stellen van Thiosulfaatopl. Ph. Wbl. *1919*, 647.

EIGEN ONDERZOEK OVER DE POTENTIAALMETHODE.

A. *Algemeen gedeelte.*

Het doel mijner onderzoekingen was tweeledig:

1°. Vereenvoudiging der apparatuur.
2°. Uitbreiding van het aantal toepassingen.

Met betrekking tot het eerste punt is sedert de eerste toepassing bijna niets gedaan. De compensatiemethode van OSTWALD—POGGENDORFF is voor de meting der potentialen overal in gebruik; de eenige vereenvoudiging in de werkwijze bestaat in het inschakelen van een voltmeter, waarop de ingeschakelde compensatie rechtstreeks wordt afgelezen (blz. 8). Dit kostbare toestel is echter voor weinigen te bereiken.

Ik heb nu getracht, de geheele compensatie- en meetinrichting te vervangen door een electrode, die in een vloeistof is gedompeld, waarmede zij een bekend potentiaalverschil maakt, en deze electrode en vloeistof zóó te kiezen, dat dit potentiaalverschil juist gelegen is tusschen het in de titreervloeistof heerschende vóór en na het eindpunt der titratie (fig. 3).

In een groot aantal gevallen ben ik hierin geslaagd, door de titraties onder voortdurende meting uit te voeren volgens de bestaande meet-methode, en uit deverkregen „sprong-lijnen" het voor compensatie benoodigde potentiaalverschil af te leiden, waarna een electrode met vloeistof moest worden uitgezocht, die samen dit potentiaalverschil konden opleveren. Was deze electrode eenmaal gevonden, dan kon de titratie in het vervolg als elke gewone omslag-titratie geschieden,

waarbij de omkeering van den uitslag van den capillair-electrometer het eindpunt aanwees. (Zie blz. 16).

Alvorens de verschillende gevallen te beschrijven, waaraan de bruikbaarheid van dit principe werd getoetst, wil ik hier een beschrijving laten volgen van het voor de toepassing der methode benoodigde toestel (fig. 2).

De titreer- en compensatievloeistof worden gebracht in twee bekerglazen A en B en zijn verbonden door een tweetal hevels, uitkomende in een fleschje met verbindingsvloeistof, waarvoor het best een oplossing van 162 gram KNO_3 en 34 gr. $NaNO_3$ op 1 L. kan worden gebruikt; deze oplossing is het meest geschikt om diffusiepotentialen op te heffen. [1]) De uiteinden der hevels, die in de bekerglazen hangen (fig. 2, H[1]), zijn voorzien van een naar binnen nauw uitgetrokken capillair, met een stukje gummislang sluitend in de buis bevestigd. Deze afsluiting beviel mij veel beter dan de gebruikelijke met een stijve prop filtreerpapier, daar hierin, door het opeenvolgend gebruik der stoffen, verontreinigingen gaan vastzitten, en ook beter dan een stijf gegelatineerde verbindingsvloeistof, waarin ook op den duur vreemde stoffen dringen. Het niveau der verbindingsvloeistof wordt iets hooger gebracht dan dat der bekerglazen, zoodat een uiterst langzame strooming (eenige cc. per dag) de capillairen schoon houdt.

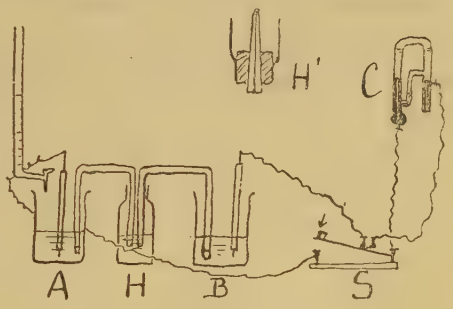

Fig. 2.

De electroden, welke in de bekerglazen steken, bestaan

---

[1]) Diffusiepotentialen treden op, wanneer op het grensvlak van twee vloeistoffen de diffusie der kationen en der anionen niet even snel plaats vindt. De genoemde vloeistof maakt dit verschil zeer gering.

uit een zilverdraad, doormiddel van gummi sluitend in een glazen buisje bevestigd, of uit ± 5 cc. kwik, doormiddel van een in glas gesmolten platinadraadje met de stroomketen verbonden. Voor oxydatie-analyses dient een platinablikje; de waterstofelectrode wordt later afzonderlijk behandeld. Beide electroden zijn met den capillair-electrometer C verbonden. Voor dit instrument bleek mij alleen het luchtledig gesloten model volgens LUTHER aan de eischen van nauwkeurigheid te voldoen.[1]) Doormiddel van een Morse-sleutel S wordt de capillair-electrometer kortgesloten gehouden en alleen bij het neerdrukken van den sleutel in de keten geschakeld.

Met deze zeer eenvoudige en gemakkelijk bereikbare toestellen heb ik een groot deel der tot dusver toegepaste en vele nieuwe titraties met voldoende nauwkeurigheid kunnen uitvoeren. Ofschoon een aantal titraties overblijft, waarbij door de weinig constante potentialen of door den kleinen sprong de titratie volgens de oude compensatie-methode de voorkeur verdient, is het de groote eenvoud der toestellen en der uitvoering, die mij de mogelijkheden van de toepassing der electrodecompensatie tot onderwerp van studie deed kiezen.

B. *Speciaal Gedeelte.*

I. Titratie der halogenen.

De titrates volgens MOHR en VOLHARDT zijn slechts bruikbaar voor bepaling der afzonderlijk voorkomende halogenen of van het totaal halogeengehalte eener oplossing.

---

[1]) De *capillair-electrometer*, welke dient om kleine potentiaalverschillen aan te toonen, berust op het verschijnsel, dat een kwikoppervlak, dat met verdund zwavelzuur in aanraking is, van oppervlaktespanning verandert, wanneer aan het kwik een electrische lading wordt medegedeeld. De neerdrukking, welke zulk een oppervlak in een nauw capillair ondergaat, wordt daardoor grooter of kleiner, naarmate het kwik negatief of positief geladen wordt. Met behulp van een afleeskijkertje kan op een goeden electrometer gemakkelijk een potentiaalverschil van 0.001 volt worden waargenomen. Bovengenoemd model is verkrijgbaar bij de firma KÖHLER te Leipzig.

Voor de bepaling van jodiden naast de andere halogenen bestaan verschillende oxydatiemethoden, terwijl ook zulk een methode is uitgewerkt door BUGARSKY [1]) voor bromide naast chloride met behulp van kaliumbijodaat. Deze methoden zijn echter alle min of meer moeilijk van uitvoering, doordat het vrijgemaakte halogeen moet worden afgedestilleerd, en bevatten, doordat zij min of meer indirect zijn, vele foutenbronnen.

De bepaling langs electrometrischen weg is reeds door BEHREND (blz. 6) ter hand genomen. Hij titreert jodide naast bromide in ammoniakale oplossing, waarschijnlijk met de bedoeling, het medepraecipiteeren van bromide te voorkomen; de zilverionenconcentratie wordt echter door de ammoniak belangrijk lager gehouden dan die in een bromide-oplossing (anders zou immers geen zilverbromide in ammoniak kunnen oplossen) zoodat de verandering der potentiaal aan het eindpunt der reactie door deze toevoeging geringer wordt.

De bepaling van bromide naast chloride kon hij langs dezen weg niet uitvoeren, daar de beide neerslagen AgBr en AgCl te sterk samen praecipiteerden.

DUTOIT [2]) (zie ook blz. 12) vond ook in neutrale oplossing de bepaling van jodide naast bromide zeer goed mogelijk, mits de hoeveelheid bromide minder dan 50 × het jodide overtreft. Ook hij kon bromide en chloride niet nauwkeurig naast elkaar bepalen door het samenpraecipiteeren.

Wat het eerste punt betreft, kwam ik tot hetzelfde resultaat als DUTOIT (fig. 3). De sprong *A* in de lijn is op het juiste punt gelegen, en gaat slechts met een geringe afronding over in het traject van het neerslaan van AgBr.

De grootste nauwkeurigheid is te bereiken, door niet het punt waar te nemen, waarop al het jodide verwijderd is, doch

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie *10*, 387 (1895).

[2]) Bull de la Soc. de Chimie de France, T. VII—VIII, n°. 11 pag. 1.

waarop een bepaalde, kleine J′- concentratie bereikt is. Bij een bromide-concentratie 0.1 N. slaat geen bromide neer, zoolang de J′- concentratie grooter is dan 10^{-4}. Daar deze oplossing een zilverconcentratie bezit van 10^{-12}, moet een compensatievloeistof worden gezocht van dezelfde zilverconcentratie, hetgeen te bereiken is door aan een normaal bromide-oplossing AgBr toe te voegen. *Een zilver-electrode, die in deze oplossing steekt, vertoont dus dezelfde potentiaal als eene, die in een jodide oplossing* 10^{-4} *normaal wordt gebracht. Door dus te titreeren met Ag* NO_3*, tot omslag van den capillair-electrometer, tegen een vergelijkingsvloeistof normaal KBr, wordt de omslag waargenomen bij* $^1/_{10000}$ *n. jodide; deze hoeveelheid jodide (dus bijv. 0.05 cc.* $^1/_{10}$ *n.* $AgNO_3$ *op 50 cc. vloeistof) moet dus bij het titercijfer worden opgeteld.*

Uit deze gegevens volgt, dat naast een 0.1 n. bromide-oplossing (en natuurlijk naast elke chloride-oplossing) $^1/_{1000}$ n. jodide nog tamelijk nauwkeurig te bepalen is.

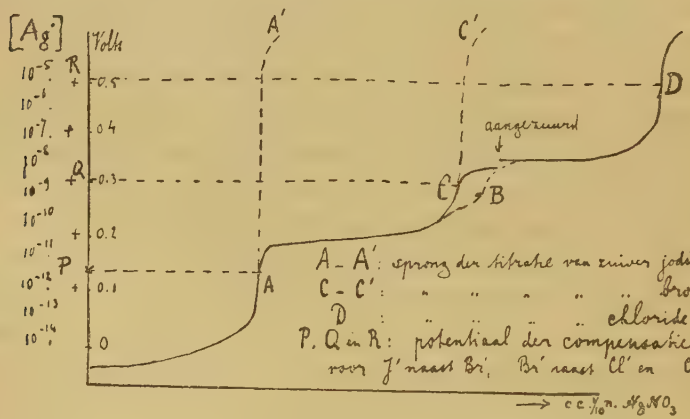

FIG. 3.

De bepaling van bromide naast chloride leverde mij dezelfde moeilijkheden als DUTOIT. Een flauwe sprong was in de lijn wel waar te nemen, doch deze lag bij belangrijk grootere hoeveelheden $AgNO_3$ dan de berekening aangaf (ongeveer 10 % overmaat) (fig. 3, B).

Op voorbeeld van BEHREND trachtte ik nu, door het tegenhouden der praecipitatie van AgCl deze verplaatsing te voorkomen. Dit gelukte mij door toevoeging van *ammoniumcarbonaat* tot een concentratie $^1/_2$ n. AgCl lost hierin volkomen op en wordt door AgBr in 't geheel niet meegesleept. AgBr slaat nog neer totdat de Br′- concentratie op 3×10^{-4} is gedaald; het omslagpunt der titratie moet dus bij Br′ 10^{-3} worden vastgesteld, daar voorbij dit punt de lijn (fig. 3, C) zich weer horizontaal gaat ombuigen.

Daar nu in een bromide-oplossing even veel Ag oplost als in een 200 maal sterkere chloride-oplossing, (daar dit de verhouding is der oplosbaarheidsproducten van Ag Cl en AgBr), moet hier als compensatievloeistof dienen een 0.2 normaal KCl oplossing. Natuurlijk moet dus de chloorconcentratie in de titreervloeistof geringer zijn. Hier moet dus een Br′-concentratie 10^{-3} bij de gevonden waarde worden opgeteld.

De nauwkeurigheid van deze titratie is voldoende (fout $<$ $^1/_2$ %), wanneer de Cl′-concentratie minder $10 \times$ de broomconcentratie overtreft.

Deze bepaling van broom naast chloor kan dus even snel geschieden als elke gewone titratie en kan bovendien ook in gekleurde oplossingen plaats hebben. De titratie wordt door andere zuurresten niet geschaad; alleen rhodanide praecipiteert volkomen met bromide mee, terwijl jodide tevoren neerslaat.

Omtrent de uitvoering der titratie valt alleen op te merken, dat de potentiaal van een zilver-electrode zich eerst instelt, wanneer de vloeistof $\pm$ $^1/_3$ minuut in rust is geweest (zie ook BLOMBERG, Diss. Amsterdam 1918, blz. 15). Het is dus raadzaam, de titratievloeistof na snel schudden even te laten staan, en de compensatievloeistof niet te schudden.

Zilverhalogenide kan aan de compensatievloeistof het best worden toegevoegd door bij de daartoe bestemde halogeenoplossing een druppel 0.1 N. $AgNO_3$ te voegen. De oplossing is dan zeker verzadigd aan zilver-ionen.

Met een wijziging dezer methode laten zich de halogenen ook bepalen in vloeistoffen, die toevoeging van zilvernitraat niet toelaten, zooals biologische vloeistoffen en oplossingen van ontleedbare organische halogeenverbindingen. Men kan nl. deze vloeistoffen met het zilverhalogenide en een zilverelectrode bedeelen en ze nu als compensatievloeistof gebruiken, terwijl in het tweede vat een bekende, minder dan 10 × sterkere halogeenoplossing met $AgNO_3$ wordt getitreerd. Als de capillair-electrometer geen uitslag geeft, zijn de halogeenconcentraties in beide vloeistoffen gelijk en uit de toegevoegde hoeveelheid $AgNO_3$ te berekenen.

Op deze wijze laten zich in elke verdunning bepalen: jodide bij afwezigheid van de 5000-voudige hoeveelheid Br.; bromide bij afwezigheid van jodide en van de honderdvoudige hoeveelheid Cl en chloride bij afwezigheid van J en Br.

Deze methode, hoewel zeer gemakkelijk, is niet nauwkeurig, daar een fout van 10 % slechts ong. $2^1/_2$ mv. potentiaalverschil geeft; ze is dus speciaal geschikt voor het schatten van zeer kleine hoeveelheden in vloeistoffen als bovengenoemd. Bij de waterstof-electrode zal een nadere toepassing dezer methode worden beschreven (bladz. 41).

Een poging, om andere zuurresten op deze wijze te titreeren, welke met $Ag\,NO_3$ een neerslag geven, gelukte niet, meestal door de gevoeligheid der reactie voor zuur in de vloeistof en door de geringe mate van onoplosbaarheid.

Een *phosphaattitratie* bijv. gaf alleen dan een matig scherpen sprong, wanneer de alkaliteit van de vloeistof precies met die van triphosphaat overeenkwam. Om dit door alkalitoevoeging te bereiken is een nauwkeurige bekendheid met het phosphaatgehalte reeds tevoren vereischt. Alleen voor gehaltebepaling in het vaste trinatriumphosphaat zou deze titratie te gebruiken zijn; het eventueel aanwezige chloor kan dan afzonderlijk worden getitreerd.

II. Titratie der zware metalen met natriumsulfide.

Dit onderwerp is, zooals vermeld (blz. 13) reeds ter hand genomen door G. HENGEVELD, doch met behulp der geleidbaarheidsbepaling. *H.* bepaalde hij zich in zijn studie slechts tot de bepaling der verschillende metalen, bij afwezigheid van andere metalen in de oplossing. Onder deze omstandigheden kon hij in vele gevallen tot gunstige resultaten komen, die evenwel, zooals blijken zal, aan eenige bedenkingen blootstaan.

Ik heb dan ook getracht, door het gebruik van een andere methode, nl. die der potentiaalmeting, zijn resultaten aan deze methode te toetsen, terwijl ik ze bovendien heb trachten aan te vullen met een onderzoek naar de mogelijkheid tot scheiding der metalen. De resultaten van dit laatste onderzoek kunnen, zooals blijken zal, niet zeer gunstig worden genoemd.

WERKWIJZE. Van de verschillende metalen werden 0.1 n. oplossingen gemaakt en nauwkeurig gesteld. Van deze oplossingen werden telkens 5 cc. op den vereischten zuurgraad gebracht, en in een cylinderglaasje bedeeld met $\pm$ 5 cc. kwik. De potentiaal van dit kwik, die zich (blz. 3) naar de sulfideconcentratie regelt, werd gemeten ten opzichte van een mercuronitraatoplossing, waarvan de potentiaal nu en dan werd gecontroleerd tegenover een n. calomel-electrode. Het kwik neemt in de meeste metaaloplossingen een tamelijk willekeurige potentiaal aan, die echter doorgaans meer positief is dan die, welke ontstaat wanneer een weinig sulfide aan de oplossing wordt toegevoegd. Dit is toe te schrijven aan de uiterst geringe oplosbaarheid van kwiksulfide, waardoor zelfs een verzadigde oplossing van andere onoplosbare sulfiden door haar zwavelionengehalte de kwik-concentratie doet dalen.

Wordt voortgegaan met de toevoeging van het reagens, dan zal bij het naderen van het eindpunt de zwavelconcentratie stijgen, dus de kwikconcentratie dalen, welke verandering op

het eindpunt zelve sprongsgewijze plaats vindt, (fig. 4, blz. 25).

In een alkali-sulfideoplossing is de potentiaal van kwik zeer negatief.

Het bleek mij al spoedig, dat de sulfideneerslagen een groote neiging hebben, zwavelionen te adsorbeeren, en dat deze adsorptie zeer sterk wordt bevorderd door lucht, waarschijnlijk door oxydatie der geadsorbeerde zwavelionen.[1]) Het grootste deel der proeven werd daarom in een koolzuurstroom uitgevoerd.

REAGENS. HENGEVELD ging uit van het zuivere praeparaat $Na_2 S. 9 H_2 O$ van Merck, waaruit hij door wegen een n.-oplossing bereidde, die hij stelde door middel van zijn eigen electrometrische methode op bekende metaaloplossingen. Dit is voor het toetsen eener methode principieel niet aan te bevelen. Daar bovendien tijdens mijn onderzoek het zuivere product niet te krijgen was, heb ik het natriumsulfide zelf bereid volgens de methode van BÖTTGER (Lieb. Ann. *223*, 335, 1884): 14 gr. Na OH in pijpjes werden opgelost in 20 gr. water en 50 gr. alcohol 96 % toegevoegd. De oplossing werd met $H_2 S$ verzadigd, totdat zij ongeveer helder was (zij bevat dan Na HS) en daarop bedeeld met 14 gr. Na OH in 20 gr. water. Het normaal $Na_2 S$ kristalliseert terstond uit met 5 mol. kristalwater, wordt, na afzuigen, met spiritus fort. uitgewasschen en onder spiritus bewaard. De fijne kristalnaalden blijven onder deze omstandigheden zeer lang goed (na $\frac{1}{2}$ jaar waren zij onveranderd), terwijl eventueel ontstaande verontreinigingen in de spiritus oplossen.

Voor het gebruik wordt een willekeurige hoeveelheid van deze kristallen met wat spiritus afgewasschen en in water opgelost tot een bepaald volume. Van deze oplossing wordt het gehalte bepaald, door een hoeveelheid bij een aangezuurde jodiumoplossing te laten vloeien en de overmaat jodium

[1]) Tot dezelfde conclusie kwam KOLTHOFF, Pharm. Weekbl. 1919, blz. 253.

terug te titreeren. Zij wordt daarop tot de vereischte sterkte verdund en niet langer dan 2 weken, onder herhaalde contrôle, gebruikt. Zoowel de bereiding als de contrôle der oplossing zijn echter zeer gemakkelijk uit te voeren.

Sterkere verdunningen dan $^1/_{10}$ n. moeten steeds onmiddellijk voor het gebruik worden bereid.

Het was te verwachten, dat de fouten, door de adsorptie opgeleverd, grooter zouden zijn dan die door HENGEVELD gevonden. Immers zal de adsorptie eerst sterk optreden, wanneer sulfide-ionen in overmaat aanwezig zijn, zoodat het verdwijnen van de metaalionen uit de oplossing regelmatiger plaats heeft dan het optreden van overmaat zwavelionen. Nu wordt door HENGEVELD's methode het eerste waargenomen met behulp van de afname van het geleidingsvermogen, terwijl de overmaat sulfide, die bij mij als criterium dient, op het geleidingsvermogen bijna geen invloed heeft door de geringe dissociatie van H_2S.

Evenwel nam HENGEVELD een fout van 3 % in deze richting waar bij koper, dat mij bleek zeer sterk en snel te adsorbeeren. Dit doet verwachten dat ook de andere metalen, hoewel minder sterk, reeds vóór het einde der reactie zwavel adsorbeeren. Het ware dus wenschelijk geweest, indien HENGEVELD zijn oplossing volgens een onafhankelijke methode had gesteld, daar nu de mooie uitkomsten zijner titraties niet zonder voorbehoud kunnen worden aanvaard.

De adsorptie maakt de methode tot een weinig nauwkeurige. Alleen bij de bepaling van zink zijn de resultaten nauwkeurig te noemen, terwijl bij eenige andere metalen een correctie kan worden aangebracht, die de betrouwbaarheid tot op 1 % verzekert. Voor zeer kleine hoeveelheden, waarbij de fout wel grooter wordt, is de methode van practisch nut bij gebrek aan een betere.

Ik wil hier nu eenige bijzonderheden laten volgen omtrent

de praecipitatie der afzonderlijke metalen, om daarna de mogelijkheden tot scheiding van metalen te bespreken.

ARSEENGROEP.
ARSEEN EN ANTIMOON.

Driewaardig arseen en antimoon slaan alleen in sterk zure oplossing snel en bij geringe zwavelconcentratie neer. De adsorptiefout, die aan de lucht 10—12 % bedraagt, wordt in een koolzuurstroom op 4—5 % teruggebracht.

Daar in sterk zure oplossing (2—4 n. HCl) geen groote zwavelconcentratie mogelijk is, wordt het traject van den sprong niet meer dan 70—100 millivolt. Omslagpunt + 0.080 volt; [1]) *compensatie: Ag-electrode in 1.5 n. KBr.*

In zwak zure omgeving en nog sterker in alkalische tartraat-omgeving zijn zóó weinig vrije As··· en Sb···-ionen aanwezig, dat de praecipitatie zonder een groote overmaat zwavelionen niet volledig plaats heeft, althans te langzaam voor een titratie. Of $As_2 S_3$ daarbij uitvlokt of niet, maakt geen verschil.

Vijfwaardig arseen en antimoon praecipiteeren zonder overmaat sulfide in 't geheel niet, ook niet in sterk zure omgeving. Er heeft slechts een zwakke afscheiding van neerslag plaats en veel H_2S-ontwikkeling. In alkalische tartraatoplossing vindt in 't geheel geen reactie plaats.

TIN.

Vierwaardig tin gedraagt zich als vijfwaardig arseen en antimoon.

Het is te verwonderen, dat HENGEVELD zoowel in een azijnzure $As_2 O_3$- als in een zoutzure $Sn Cl_4$-oplossing voor het beloop van het geleidingsvermogen lijnen verkreeg, die een door de geringe grootte van den hoek moeilijk waarneembaar, doch goed gedefinieerd knikpunt vertoonden. Het aantal As···- en Sn····-ionen, dat uit deze oplossing verdwijnt, is zóó gering,

[1]) Indien niet anders vermeld, worden potentialen uitgedrukt in volt tegenover de n. H-electrode.

dat toevoeging van Na_2S practisch overeenkomt met neutralisatie van het vrije zuur; na het einde der reactie, zoo dit ooit wordt bereikt, heeft precies hetzelfde plaats, zoodat de lijn niet alleen practisch, maar ook theoretisch één enkele rechte moet zijn zonder knik.

Stannozouten kunnen voor deze titratie niet in aanmerking komen, daar zij zelfs het weinige kwik, dat in oplossing gaat, als metaal afscheiden en daardoor aan het kwik steeds een zeer negatieve potentiaal geven (—0.2 volt).

KOPERGROEP.

Zilverzouten worden door kwik onder zilverafscheiding gereduceerd. Zij storen dus deze titraties en moeten met zoutzuur vooraf worden verwijderd.

Mercurizouten worden door kwik tot mercuro gereduceerd. Dit kan echter worden voorkomen door ze met KJ om te

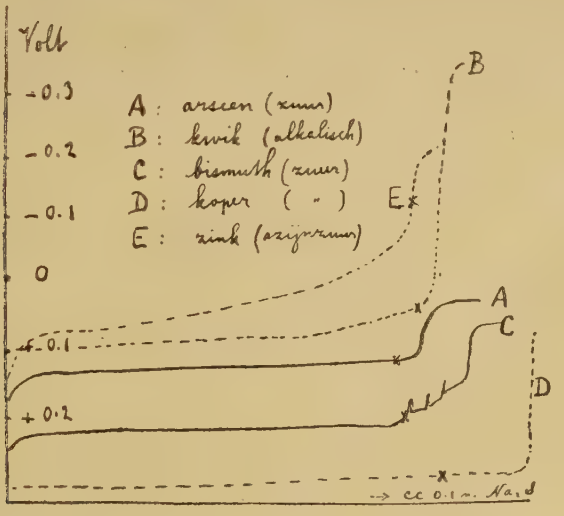

FIG. 4.

zetten in K_2HgJ_4. Indien de overmaat KJ groot genoeg is (10—20 % overmaat), dan reageert kwik niet of uiterst langzaam met de oplossing [1]).

[1]) Zie ook BEHREND, l.c.

Wordt aan den anderen kant geen grootere overmaat KJ toegevoegd, dan blijft de kwikconcentratie groot genoeg om met sulfide neer te slaan. Daar de zwavelconcentratie van H_2S in zure oplossing hiertoe slechts even voldoende is, wordt in bicarbonaat-omgeving getitreerd met koolzuurstroom [1]). De sprong is dan zeer scherp en meer dan 300 millivolt hoog (fig. 4, B); *compensatie: 0.01 n. KJ met zilverelectrode* (potentiaal — 0.020). De adsorptiefout is 2 % en vrij constant; deze titratie is dus zeer bruikbaar, vooral daar zij op alle kwikverbindingen kan worden toegepast en geen enkele zuurrest haar stoort. Ook kunnen alle andere metalen worden verwijderd door bij de met KJ bedeelde oplossing natriumcarbonaat te voegen, waarbij alleen kwik in oplossing blijft. As$^{\cdots\cdots}$, Sb$^{\cdots\cdots}$ en Sn$^{\cdots\cdot}$, die niet geheel neerslaan, storen de alkalische sulfidetitratie niet.

De titratie laat zich ook in $^1/_{100}$ n.-oplossing goed uitvoeren; de adsorptiefout is dan groot ($\pm$ 10 %). In een oplossing, die naast alle andere zware metalen 5 mgr. kwik bevatte, werden 5.6 mgr. kwik gevonden.

LOOD. Indien de oplossing niet zuur is en het reagens te snel wordt toegevoegd, bestaat veel kans op vorming van oxysulfide, zoodat de uitkomst te laag en onscherp wordt. Het best kan worden gewerkt in 0.1 n. salpeterzure oplossing, waarbij slechts 1 — 2 % adsorptiefout werd gevonden.

Bij aanwezigheid van tin en antimoon (hoogere oxydatietrap) en van chloride kan de oplossing, na toevoeging van overmaat tartraat, alkalisch worden gemaakt, waarbij al het lood complex in oplossing gaat en de oplossing helder wordt; vervolgens wordt met wijnsteenzuur $\pm$ 0.1 n. zuur gemaakt. Het lood slaat dan goed neer, terwijl de arseengroep in oplossing blijft. (Alkalische reactie is hier niet mogelijk, daar de

---

[1]) Indien niet anders vermeld, wordt bij de sulfidentitraties steeds de uitkomst van werken met koolzuurstroom bedoeld.

koolzuurstroom loodcarbonaat neerslaat). Omslagpunt in salpeterzure oplossing: + 0.080 volt; compensatie als bij As‴. In wijnsteenzure oplossing: ± 0 volt, *compensatie 0.003 n. KJ met zilverelectrode.*

In normaal-oplossing laat zich lood vrij goed titreeren met n KJ, waarbij de potentiaal van een zilver electrode verandert met het jodidegehalte der oplossing. Als compensatie kan dienen een $^1/_{300}$ n. KJ-oplossing met zilver-electrode. Een nauwkeurigheid van 1 % is hiermede te bereiken; in meer verdunde oplossing is de titratie echter niet mogelijk.

Titratie van lood met natriumsulfaat, waarbij een loodamalgaamelectrode (5 %) op de verandering der Pb-concentratie moest reageeren, kon niet gelukken door het vlak verloop van den sprong.

BISMUTH. Het gevaar voor vorming van oxysulfide is hier nog grooter. Het reagens moet dus druppelsgewijze worden toegevoegd.

Bismuthsulfide adsorbeert zeer veel zwavelionen (tot 15 %), doch de adsorptie gaat niet zeer snel, zoodat de eerst toegevoegde overmaat, indien niet te weinig tegelijk wordt toegevoegd, (bijv. 0.1 cc. reagens bij 20 cc. vloeistof), gedurende eenigen tijd (± $^1/_2$ minuut) als vrij sulfide is oplossing blijft en dus een tijdelijken sprong geeft (fig. 4, C).

De reactie kan geschieden in sterk zure oplossing of na toevoeging van overmaat tartraat in bicarbonaat of wijnsteenzure omgeving. Omslagpunten en compensaties als bij lood.

KOPER. Voor belangrijke halogeenconcentraties in zure omgeving moet worden opgepast, daar het kwik cuprizouten bij aanwezigheid van halogeen in zure oplossing tot cupro-halogeenzout reduceert.

In zwavelzure oplossing slaat koper goed neer en schijnt,

naar de potentiaal van het kwik aangeeft, daartoe uiterst weinig zwavelionen noodig te hebben ($< 10^{-30}$ n.!)

De adsorptie is evenwel zeer sterk en geschiedt snel, zoodat een groote fout wordt gemaakt ($\pm$ 10 %) (fig. 4, D).

Deze fout wordt geringer ($\pm$ 3 %), wanneer met overmaat tartraat in bicarbonaat of wijnsteenzuur wordt gewerkt. Ook dan is nog slechts zeer weinig S'' noodig.

Omslagpunt voor beide gevallen + 0.230 volt, *compensatie $^1/_2$ n. NaCl met zilverelectrode.*

CADMIUM. Anorganische zuren houden het neerslaan van CdS tegen. Daar ook bicarbonaat, evenals bij lood, in tartraatoplossing stoort, blijft alleen de zwak wijnsteen- of azijnzure tartraatoplossing over. Hierin gaat de titratie goed. Adsorptiefout $\pm$ 3 %. Omslagpunt + 0.030 volt, *compensatie $^1/_{1000}$ n. KJ met zilverelectrode.*

ZINK. De zuurgraad mag voor het neerslaan van Zn S niet hooger zijn dan die van 0.1 n. azijnzuur met 0.4 n. natriumacetaat. Bij elken geringeren zuurgraad verloopt de titratie, *ook aan de lucht,* zeer goed en zonder merkbare adsorptiefout (fig. 4, E).

Omslagpunt –0.100 volt, *compensatie 0.2 n. KJ met zilverelectrode.*

NIKKEL EN COBALT. Deze metalen hebben voor hun praecipitatie reeds een groote zwavelconcentratie noodig. Toch slaan de sulfiden zelfs in $^1/_2$ n. HCl gedeeltelijk neer, doordat bij plaatselijke overmaat terstond na het neerslaan de in zuur onoplosbare modificatie wordt gevormd.

De titratie kan alleen in alkalische oplossing (bicarbonaat-tartraat) plaats hebben en verloopt dan goed. Evenwel is de adsorptiefout zeer groot: bij cobalt 10, bij nikkel zelfs 20 %.

(Omslagpunt –0.230 volt, compensatie: zilver-electrode in 0.02 n. KCN + 0.02 n. $KAg(CN)_2$).

Deze metalen zijn dus niet alleen slecht te titreeren, doch storen alle titraties bij een zuurgraad van minder dan n. zoutzuur.

MANGAAN EN FERRO. Bij het gebruik van een koolzuurstroom kan geen zwavelconcentratie (c. q. alkaliteit) worden bereikt, groot genoeg voor quantitatief neerslaan van MnS en FeS.

Ferri bezit behalve deze nog de lastige eigenschap, S-ionen te oxydeeren en met natrium-acetaat gelatineus neer te slaan.

Voor deze metalen is de sulfidetitratie uitgesloten.

BEPALING DER METALEN NAAST ELKAAR Bij alle proeven zonder uitzondering bleek mij, dat twee sulfiden, die in een oplossing *kunnen* ontstaan, steeds tegelijk ontstaan, zoodat van een gefractioneerde praecipitatie als bij de halogenen geen sprake is. Alleen kunnen dus de omstandigheden worden nagegaan, waarin het neerslaan van eenige metalen wel, van andere niet mogelijk is. Hierbij moet nog worden opgemerkt, dat bij een zuurgraad, waarbij een metaal op zich zelf bijna niet neerslaat, het sterk door andere kan worden meegesleept. Bij aanwezigheid van zink kan dus alleen in sterk zure omgeving worden gewerkt om het zink in oplossing te houden, terwijl cadmium, dat zelf in sterk zuur bijna niet neerslaat, alle sterk zure titraties stoort.

Behalve de bovengenoemde kwikbepaling bestaat voor de *kopergroep* onderling geen scheiding. De titratie kan in sterk zure, bij aanwezigheid van cadmium slechts in zwak wijnsteen- of azijnzure omgeving geschieden, waarbij een overmaat tartraat de oplossing helder moet houden.

Evenmin laten $As^{\cdots}$ en $Sb^{\cdots}$ zich van elkaar of van de kopergroep scheiden. De zwak zure of alkalische titratie wordt door deze metalen echter gestoord, doordat zij gedeeltelijk neerslaan.

In hun geoxydeerden vorm worden As en Sb echter in 't geheel niet medegetitreerd, indien in zwak zure of bicarbonaatomgeving wordt gewerkt. Stanni stoort dan evenmin.

De scheiding van de koper- en arseengroep, die in alkalische omgeving, bij lood of cadmium in zwak azijn- of wijnsteenzure oplossing moet geschieden, wordt gestoord door *ijzer* en *mangaan*, in het laatste geval ook door *nikkel* en *kobalt*, die toch reeds door hun adsorptie een groote fout veroorzaken.

Cadmium kan nooit naast nikkel en cobalt worden bepaald.

Zink kan in 0.1 n. azijnzuur met 0.4 n. acetaat vrij goed naast mangaan, doch niet naast ijzer worden bepaald.

Bij het neerslaan van verschillende sulfiden tegelijk regelt zich het omslagpunt en dus de compensatie naar het meest oplosbare neerslag, dat meer aan het einde der titratie wordt gevormd. Evenzoo worden de adsorptiefouten ongeveer gelijk aan die van het laatstgevormde neerslag. *Hierdoor kan deze fout, door toevoeging van een bekende hoeveelheid zink, bij kwik, bismuth, cadmium en lood tot een minimum worden gebracht (practisch 0), terwijl ook koper minder (2-3 %) adsorbeert.*

Dit feit pleit voor de veronderstelling, dat de adsorptie, behalve bij koper, bijna geheel plaats heeft na afloop der praecipitatie.

Practisch bruikbaar zijn dus te noemen:

Bepaling van zink;

„ „ kwik, bismuth, cadmium en lood, liefst na toevoeging van een bekende hoeveelheid zink, ook bij aanwezigheid van de arseengroep; voorts de bepaling van kwik naast alle andere metalen.

Minder nauwkeurige waarden geven:

Bepaling van lood en bismuth naast de ijzergroep bij afwezigheid der arseengroep;

bepaling van koper naast de arseengroep bij afwezigheid der ijzergroep;
bepaling van cadmium naast ijzer en mangaan.

Ten slotte dient nog opgemerkt, dat metaaloplossingen, verkregen door oxydatie van sulfiden met salpeterzuur, ook na verwijdering van dit zuur voor de sulfidetitratie niet bruikbaar zijn; een groote hoeveelheid reagens wordt geadsorbeerd, waarschijnlijk door in de oplossing achtergebleven bijproducten der oxydatie.

III. Titratie van basen met behulp der kwikoxyde-electrode.

Als normaal-electrode is de keten: kwik – geel kwikoxyde – normaal kaliloog reeds lang bekend. Voor titraties is zij evenwel nog niet toegepast. Het lag echter voor de hand, dat bij vermindering der OH-concentratie die van de kwikionen zou toenemen en de potentiaal van het kwik meer positief zou worden. Doch het lag ook voor de hand, dat bij een bepaalde minimumgrens der OH-concentratie die van het kwik zoo groot zou worden, dat evenwicht tusschen mercurionen en vrij kwik niet meer mogelijk was en mercuroverbindingen zouden ontstaan.

Bij een onderzoek naar die grens bleek mij, dat deze sterk afhangt van de chloorionenconcentratie der oplossing, daar het evenwicht: „kwik-mercuro-mercuri" steeds een bepaalde mercuro- bij elke mercuriconcentratie toelaat, en dit evenwicht verstoord wordt, zoodra de mercuro-concentratie grooter wordt, dan het oplosbaarheidsproduct van calomel mogelijk maakt.

In chloorvrije oplossingen ontstaat bij een zekere OH-concentratie zwart mercuro-oxyd.

Voor deze grenzen vond ik de volgende waarden:

Cl-concentratie.	OH-concentratie waarbij reductie optreedt.
1	10^{-3}
10^{-1}	10^{-4}
10^{-2}	10^{-5}
0	10^{-6}

Bij kleinere chloorconcentratie dan 0.01 ontstaat dus zwart kwikoxydule, zoodra de OH-concentratie beneden 10^{-6} daalt.

Hieruit volgt, dat bij geringe chloorconcentraties die titraties kunnen worden uitgevoerd, waarvan de omslag ligt bij hoogere OH-concentratie dan 10^{-6}. Daar voor lagere concentraties doorgaans kleurindicatoren kunnen worden gebruikt, is deze methode het meest geschikt voor die alkalititraties, welker omslagpunt aan de alkalische kant van phenolphtaleïne ligt. Hier volgen een aantal van deze gevallen:

TITRATIE VAN AMMONIAK IN ZIJN ZOUTEN. Door bij een ammoniakzout een overmaat loog te voegen, wordt de zwakkere base geheel vrijgemaakt. Bij nu volgende neutralisatie zal een belangrijke daling der OH-concentratie worden waargenomen, zoodra de neutralisatie der vrije loog is geëindigd en die der ammonia begint (fig. 5 a).

Deze daling geschiedt evenwel nogal geleidelijk, doordat de OH-concentratie der laatst overgebleven procenten natronloog niet veel verschilt van die der ammonia. Het steilste deel der daling vindt plaats bij een natronloogconcentratie 0.015 n. Door dit punt waar te nemen en voor de nog niet geneutraliseerde loog een correctie aan te brengen kan dus de beste uitkomst worden verkregen.

De waarde der potentiaal is hier niet dezelfde als die in het geval van zuivere natronloog. Dit vindt zijn oorzaak in

het feit, dat geel kwikoxyde door ammonia wordt omgezet in de z.g. Millonsche base $(HO\,Hg)_2\,NH_2\,OH$ [1]) die in normaal ammonia een ongeveer 100 × kleinere kwikconcentratie in oplossing geeft dan geel kwikoxyde bij dezelfde OH-concentratie zou doen. De potentiaal van een kwik-electrode wordt dus, bij gelijktijdige aanwezigheid van n. natronloog en n. ammonia ongeveer 0.058 volt negatiever dan in n. natronloog. Overigens is ook hier de potentiaal op de gewone wijze afhankelijk van de OH-concentratie.

De verwachte potentiaalcurve wordt dus evenwijdig aan zichzelf ongeveer 58 millivolt verplaatst; het bovengenoemde steilste stuk der curve ligt bij titratie van normaal ammoniakzout + normaal loog met normaal zuur op — 0.153 volt t.o. der 0.1 n. calomel-electrode, *en wordt gecompenseerd door de electrode kwik-kwikoxyde-0.1 n. loog.*

In 0.1 n. concentratie wordt de knik te vaag voor een behoorlijke titratie.

Het volledig voorschrift voor de ammoniakzout-titratie luidt dus:

Voeg bij de ongeveer normaal oplossing een niet te groote overmaat normaal natronloog en titreer terug met normaal zuur tot de potentiaal der geelkwikoxyde-electrode [2]) *wordt gecompenseerd door een idem in 0.1 normaal loog. Bij het gevonden titercijfer der overmaat loog dient dan nog 0.15 cc. normaal loog per 10 cc. oplossing te worden bijgeteld.*

Chloride stoort hier niet, door de hooge alkaliconcentratie.

---

[1]) Hoffmann en Marburg, Lieb. Ann. *72*, 74 (1899).

[2]) Voor het bereiden eener geel-kwikoxyde-electrode behoeft men slechts ± 25 mgr kwikoxyde bij het kwik te voegen en goed om te schudden. De potentiaal is zeer constant en stelt zich terstond in.

BEPALING VAN MAGNESIUM NAAST CALCIUM.

Deze titratie is reeds door HILDEBRAND [1]) uitgevoerd met behulp van de waterstof-electrode. Daar evenwel de geelkwikoxyde-electrode veel gemakkelijker in het gebruik is, heb ik haar volgens deze methode herhaald en ben tot hetzelfde resultaat gekomen. Bij de op methyloranje neutrale oplossing, die niet slapper dan half-normaal en vrij van chloride en ammoniak moet zijn, wordt een (voor het magnesium voldoende) overmaat n. loog gevoegd en met n. salpeterzuur teruggetitreerd. Het verschil tusschen de OH-concentratie der verzadigde $Ca(OH)_2$- en die der $Mg(OH)_2$-oplossing is vrij groot, zoodat een steile sprong wordt gevonden bij het begin der neutralisatie van het $Mg(OH)_2$. (Fig. 5, b). *De potentiaal van het omslagpunt wordt gecompenseerd door de normaal KCl-calomel-electrode.*

De titratie geschiedt met HNO_3 en niet met H_2SO_4, omdat dit op de Mg-concentratie een verkleinenden invloed schijnt te hebben, althans wordt de OH-concentratie der $Mg(OH)_2$ oplossing vergroot. [2])

Bij afwezigheid van ijzer wordt uit het gevonden titercijfer direct het magnesiumgehalte afgeleid. Indien ijzer aanwezig is, kan niet worden teruggetitreerd, totdat alle $Mg(OH)_2$ is opgelost en de neutralisatie van $Fe(OH)_3$ begint, daar dit laatste veel magnesium vasthoudt. Daarom wordt het ijzer afzonderlijk teruggetitreerd in de oplossing, met overmaat ammonia en ammoniumnitraat bedeeld, en de gebonden ammonia van het titercijfer der eerste titratie afgetrokken.

De compensatie dezer tweede titratie geschiedt met een 0.005 n. KCl-calomel-electrode.

De titratie geschiedt gemakkelijk op 1 % nauwkeurig. Voor verdunde Mg-oplossingen is zij niet geschikt.

---

[1]) HILDEBRAND, Journ. Amer. Chem. Soc. 1913, 847.

[2]) Zie ook C. BLOMBERG, Diss. Amsterdam 1918, blz. 4.

PHOSPHAATBEPALING. In normaal-oplossing laten zich phosphaten gemakkelijk titreeren door de omslagen op phenolphtaleïne (tweebasisch-) en op methyloranje (eenbasisch phosphaat) waar te nemen. De eerste omslag toont zich bij de electrometrische titratie met kwikoxydeelectrode als een steile sprong (fig. 5, c). De omslag van eenbasisch phosphaat ligt te veel aan den zuren kant, terwijl triphosphaat in 't geheel geen knik geeft.

Wordt echter bij een triphosphaatoplossing met overmaat loog calciumnitraat gevoegd, dan slaat $Ca_3(PO_4)_2$ naast kalk

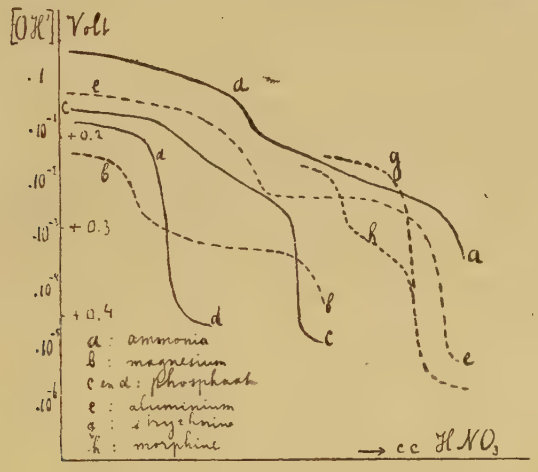

FIG. 5.

neer; na neutralisatie der overmaat kalk zal de oplossing terstond neutraal reageeren, daar het phosphaat onoplosbaar is. Op de plaats van het triphosphaat wordt dus een zeer plotselinge afname der OH-concentratie waargenomen (fig. 5, d).

Zoodoende kunnen twee sprongen worden verkregen, één bij het twee- en één bij het driebasisch phosphaat, *beide te compenseeren met een 0.01 n. KCl-calomel-electrode.*

Practisch voordeel geeft deze titratie, wanneer een der bovengenoemde kleurindicator-omslagen wordt gestoord: die met methyloranje door zwakke, organische zuren, die met

phenolphtaleine door ammonia. In het laatste geval wordt de triphosphaat-sprong wel wat vager, doch nog zeer goed bruikbaar tegen dezelfde compensatie.

De nauwkeurigheid gaat tot 1 %.

TITRATIE VAN PYROPHOSPHAAT. Het tweebasische natriumzout is alkalisch op phenolphtaleine, het vrije zuur reageert zuur op methyloranje, zoodat indicatortitratie onmogelijk is.

De omslag voor het tweebasische zout bleek mij een zeer sterken sprong in de potentiaalcurve te geven; bovendien trad een zeer slappe sprong op bij het eenbasische zout, terwijl van de vorming van een drie- of vierbasisch zout niets te bemerken was.

Een tamelijk nauwkeurige titratie ($\pm$ 2 % nauwkeurig) is te bereiken met den sprong van het tweebasische zout (*compensatie 0.1 n. KCl-calomel-electrode*) en het eenbasische zout (*0.001 n. KCl-calomel-electrode*).

De steile sprong na afloop der verdringing van het zeer zwakke zuur is met de waterstof-electrode waar te nemen (zie later).

TITRATIE VAN BOORZUUR. De halfnormale oplossing geeft bij neutralisatie met loog een flinken sprong bij de vorming van $NaBO_2$ (*compensatie 0.004 n. NaOH-geelkwikoxyde-electrode*).

Meer verdunde oplossingen geven een te zwakken sprong.

De nauwkeurigheid is niet minder dan die der boorzuur-glycerinetitratie.

TITRATIE DER ZWARE METALEN. De hydroxyden der zware metalen werken te sterk adsorbeerend om behoorlijke uitkomsten te geven. Bovendien laten zij zich niet gefractionneerd neerslaan.

Natrium-aluminaat bevat belangrijk minder OH-ionen

dan vrije natronloog. Een matig scherpe sprong wordt waargenomen, wanneer een oplossing van Al $(OH)_3$ in overmaat loog met zuur wordt teruggetitreerd. Deze sprong ligt steeds op dezelfde plaats en treedt op, wanneer bij het Al $(OH)_3$ 44 % van zijn aequivalent aan natronloog is toegevoegd (fig. 5, e).

Bij aanwezigheid van ammonia wordt deze hoeveelheid van 44 % met het aequivalent der ammonia verhoogd.

ALKALOÏDEN-TITRATIES. Alkaloïden laten zich, evenals magnesia en ammonia, als zwakke basen titreeren, door overmaat loog toe te voegen en de overmaat terug te titreeren. De titratie geeft in $^1/_{20}$ n. oplossingen een sterken sprong, wanneer de laatste overmaat loog verdwijnt; zij wordt door 0.05 n. chloride juist nog niet gestoord, zoodat ook hydrochloraten zoo te titreeren zijn. De titratie is nauwkeurig binnen 1 % en zeer vlug van uitvoering. Zij is in het bijzonder voor alkaloïdbepaling in hun zouten geschikt (fig. 5, g). *De compensatie is een 0.1 n. KCl-calomel-electrode.*

Ammonia is een te zwakke base om de alkaloïden behoorlijk vrij te maken.

Morphine lost in overmaat natronloog op onder vorming van morphinaat, dat veel zwakker basisch is dan de vrije loog. Zoodra de overmaat vrije loog is weggenomen wordt een vage sprong waargenomen, die overeenkomt met 1 mol. NaOH gebonden aan 1 mol. morphine, terwijl ook na het vrijmaken der morphine-base door het zuur een slappe sprong optreedt (fig. 5, h). Geen dezer beide sprongen zijn voor titraties geschikt.

In 0.01 n. concentratie zijn de sprongen bij alle alkaloïden te veel vervlakt.

De omslag der neutralisatie van alkaloïden ligt voor deze electrode te veel in het zure gebied, zoodat zij bij de waterstof-electrode zal worden behandeld.

IV. De Waterstof-electrode.

VORM DER ELECTRODE. Een vorm van de waterstofelectrode, die mij in alle opzichten kon voldoen, bestond uit een geplatineerd platinadraadje van ± 3 cm., gesmolten in een glazen buisje, waarin door wat kwik contact werd gemaakt met de stroomketen; deze electrode werd met een goed sluitende kurk bevestigd in een $1^1/_2$ cm. wijde glazen buis, waaraan een nauw zijbuisje was aangebracht en die zelf eindigde in een 8 cm. lang capillair van 2 mm. wijdte. Het platinadraadje werd juist in de overgang van de wijde buis naar het capillair gezet (fig. 6).

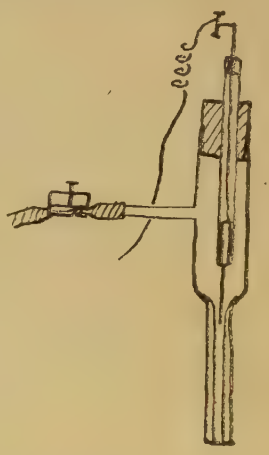

FIG. 6.

Door de zijbuis met een slang, welke door een schroefklemkraan is af te sluiten, aan een waterstofapparaat te bevestigen, kan langs de electrode een reguleerbare waterstofstroom worden geleid, waarbij het platinazwart, dat de electrode bedekt, [1]) zich met waterstof verzadigt, en ten opzichte van een waterige oplossing de potentiaal van waterstofgas aanneemt, die, evenals die van metalen, zich volgens de formule van bladz. 2 gedraagt.

Om de electrode met de vloeistof in contact te brengen, wordt de klemkraan gesloten en door knijpen van de slang wat waterstof uit het capillair geperst, zoodat bij het loslaten der slang de vloeistof in het capillair opstijgt tot even over de punt der platinadraad. Indien geen storende invloeden aanwezig zijn, wijst deze electrode terstond de juiste potentiaal aan, welke zich langen tijd constant houdt.

---

[1]) Een platinadraad is te „platineeren" door ze in een zwak loodhoudende platinchloride-oplossing achtereenvolgens als positieve en negatieve pool van een accumulatorstroom te gebruiken; ter reiniging wordt hetzelfde daarop herhaald in verdund zwavelzuur.

STORENDE INVLOEDEN.

a. Zuurstof. Om lucht te verwijderen moet de waterstof vóór de eerste waarneming enkele minuten doorstroomen. Het toestel mag niet lekken en ook boven de vloeistof mag geen lucht hangen, zoodat de vloeistof in een gesloten vat wordt gebracht, waaruit de waterstof verder naar een waschfleschje wordt geleid. De afsluiting van het vat geschiedt met een stop of kurk met vier openingen: voor de electrode, den afvoer, de hevel en de buret, die alle luchtdicht in de kurk moeten sluiten.

Toetreding van lucht verraadt zich door te positieve en niet constante potentiaal.

b. Verontreiniging der waterstof. Zwavelwaterstof en verschillende koolwaterstoffen, die uit het apparaat kunnen ontstaan, „vergiftigen" de electrode, waardoor de potentiaal eveneens foutief en inconstant wordt. Het gas moet daarom achtereenvolgens door loog en een oplossing van bichromaat in zwavelzuur worden geleid.

c. Oxydantia en sterke reduceermiddelen in de vloeistof, bijv. ferrizouten, salpeterzuur en SO_2 laden de electrode te positief of te negatief.

d. Electropositieve metalen. Evenals een zinkstaaf scheidt ook de waterstofelectrode uit de oplossing van electropositieve metalen deze metalen in vrijen toestand af, waardoor de electrode wordt bedorven. Zij moet dan opnieuw worden gereinigd door anodische polarisatie in zwavelzuur.

Ook lood, hoewel electronegatief, zet zich in zwak zure oplossingen op de electrode af.

COMPENSATIE DER WATERSTOF-ELECTRODE.

Aanvankelijk heb ik de compensatie der waterstof-electrode met een tweede waterstofelectrode trachten uit te voeren. Ik heb hiervan echter afgezien, daar

1°. het werken met twee waterstofelectroden, die elk voort-

durend moeten worden bediend, in de practijk wat inspannend wordt, en

2°. bij het defect raken van één der electroden de fout moeilijk te vinden is.

Ik heb daarom naar een electrode gezocht, welker potentiaal hetzelfde gebied kon bereiken als die der waterstofelectrode, en heb deze gevonden in de zilverelectrode, welke in oplossingen van zilvercyanide in cyaankalium van verschillende verhoudingen wordt gebracht.

Deze compensatie is niet alleen geschikt om het omslagpunt van titraties te bepalen, doch ook, om van een vloeistof de „waterstofexponent" te bepalen, d. i. de negatieve exponent der H-ionen-concentratie.

BEPALING DER WATERSTOF-EXPONENT.

Voor het bepalen van deze, in het bijzonder voor de physiologie, uiterst belangrijke grootheid bestonden reeds lang twee methoden, nl. de colorimetrische en de electrometrische [1]).

De laatste methode is de meest nauwkeurige; zij geschiedt door meting der potentiaal van een waterstofelectrode. Met behulp van haar resultaten zijn nu verschillende z.g. buffermengsels samengesteld, nl. oplossingen die door menging in bepaalde verhoudingen mengsels van bekende en nauwkeurig reguleerbare waterstofexponent opleveren. Door vergelijking van de kleur van indicatoren in een vloeistof met die, welke zij in deze buffermengsels geven, is langs colorimetrischen weg de exponent eener vloeistof af te leiden. Deze methode is iets minder nauwkeurig, vereischt een groote zorgvuldigheid en kan alleen voor heldere, kleurlooze vloeistoffen dienen.

Het lag nu in mijn bedoeling, de groote apparatuur der potentiaalmeting te vervangen door compensatie-vloeistoffen, en ben hierin redelijk geslaagd.

---

[1]) Zie Sörensen, Biochem. Zeitschr. *21* (1909), 131—304.

De vloeistoffen zijn door mij zóó ingericht, dat de eene vloeistof van het mengsel uit een buret bij een bepaalde hoeveelheid der andere kan worden gevoegd, waardoor achtereenvolgens verschillende potentialen aan de zilverelectroden ontstaan, die weer met die der waterstofelectrode bij verschillende p_H (waterstofexponent) correspondeeren.

Door nu een waterstofelectrode in de te onderzoeken vloeistof te steken en de samenstelling der compensatievloeistof op de hier geschetste wijze zoolang te veranderen, totdat de compensatie bereikt is, kan de samenstelling van het vereischte compensatiemengsel worden bepaald en hieruit met behulp der hier volgende tabel de p_H worden afgelezen.

Ik laat hier de samenstelling der mengsels volgen:

I. In bekerglas 2.0 n. KCN + 0.001 n. $KAg(CN)_2$,
In buret 0.01 n. $KAg(CN)_2$.

II. In bekerglas 1.0 n. KCN + 0.001 n. $KAg(CN)_2$,
In buret 0.01 n. $KAg(CN)_2$.

III. Als II, doch 0.5 n. KCN in plaats van 1.0.

IV. Als II, doch 0.2 n. KCN in plaats van 1.0.

V. In bekerglas 0.1 n. KCN. + 0.01 n. KAg. $(CN)_2$,
In buret 0.1 n. KAg. $(CN)_2$.

VI. Als V, doch 0.02 n. KCN. in plaats van 0.1.

Het $KAg(CN)_2$ bereidde ik, door bij een bekende hoeveelheid KCN-oplossing een kleine overmaat $AgNO_3$ te voegen en na staan af te filtreeren.

In de volgende tabel verwijzen de Romeinsche cijfers naar de bovengenoemde mengsels I—VI, terwijl de gewone cijfers aangeven, hoeveel cc. der buretvloeistof bij 5 cc. der bekerglasvloeistof moeten worden gevoegd, om compensatie te verkrijgen.

De laatste kolom wordt later besproken.

P_H	Potentiaal t. o. van 0.1 n. KCl-calomel electrode.	Samenstelling compensatie-vloeistof.	Samenstelling contrôlevloeistof.
2.2	−0.478	VI, 10.5	A, 5.2
2.4	−0.490	VI, 8.5	A, 4.8
2.6	−0.502	VI, 6.5	A, 4.5
2.8	−0.514	VI, 5.0	A, 4.3
3.0	−0.525	VI, 4.0	A, 4.1
3.2	−0.537	VI, 3.0	A, 3.8
3.4	−0.549	VI, 2.1	A, 3.5
3.6	−0.561	VI, 1.5	A, 3.3
3.8	−0.573	VI, 0.9	A, 3.0
4.0	−0.585	VI, 0.4	A, 2.7
4.2	−0.597	VI, 0.0	A, 2.5
4.4	−0.609	V, 8.3	A, 2.2
4.6	−0.620	V, 6.6	A, 2,0
4.8	−0.632	V, 5.2	A, 1,7
5.0	−0.643	V, 4.1	A, 1.5
5.2	−0.655	V, 3.4	A, 1.2
5.4	−0.666	V, 2.7	A, 1.0
5.6	−0.678	V, 2.0	A, 0.7
5.8	−0.689	V, 1.4	B, 4,3
6.0	−0.700	V, 0.8	B, 4.0
6.2	−0.712	V, 0.4	B, 3.6
6.4	−0.723	IV, 8.0	B, 3.0
6.6	−0.734	IV, 6.2	B, 2.4
6.8	−0.745	IV, 4.3	B, 1.8
7.0	−0.756	IV, 2.5	B, 1.2
7.2	−0.768	IV, 1.6	B, 0,9
7.4	−0.780	IV, 0.6	B, 0,6
7.6	−0.792	III, 6.1	B, 0,4
7.8	−0.804	III, 4.1	C, 0.6
8.0	−0.816	III, 2.6	C, 0.8
8.2	−0.828	III, 1.6	C, 1.2

P_H	Potentiaal t. o. van 0.1 n. KCl-calomel electrode.	Samenstelling compensatie-vloeistof.	Samenstelling contrôlevloeistof.
8.4	−0.840	III, 0.6	C, 1.6
8.6	−0.851	II, 3.5	C, 2.1
8.8	−0.863	II, 2.5	C, 2.7
9.0	−0.875	II, 1.5	C, 3.3
9.2	−0.887	II, 0.5	C, 3.7
9.4	−0.899	I, 2.0	C, 4.1
9.6	−0.910	I, 1.2	C, 4.4
9.8	−0.922	I, 0.5	C, 4,7
10.0	−0.934	I, 0	C, 4.9
10.2	−0.946		D, 0.5
10.4	−0.957		D, 0.7
10.6	−0.969		D, 1.0
10.8	−0.980		D, 1.4
11.0	−0.992		D, 2.0
11.2	−1.003		D, 2.7
11.4	−1.015		D, 3.5
11.6	−1.026		C, 5.8; D, 4.2
11.8	−1.037		C, 6.3
12.0	−1.048		C, 7.0

Bij een hoogere p_H dan 10.0 (dus dan bij OH^{-4}) kon ik geen geschikte compensatie vinden, doch zoo sterk alkalische vloeistoffen zullen in de physiologie zelden voorkomen.

De potentiaal van de zilverelectrode stelt zich eerst na ± 1 minuut rust behoorlijk in.

Om de juistheid van de waterstofpotentiaal te controleeren heb ik, op voorbeeld van SÖRENSEN (l. c.) een aantal vloeistofmengsels samengesteld, waarvan de p_H bij verandering der samenstelling langzaam en gelijkmatig verandert. Ik heb daartoe genomen:

A. 0.1 n. trinatriumcitraat, te titreeren met 0.1 n. HCl.

B. 0.3 n. dinatriumphosphaat (0.1 *mol.* per L.) te titreeren met 0.1 n. HCl.

C. 0.1 n. HBO_2, te titreeren met 0.1 n. NaOH.

D. 0.3 n. dinatriumphosphaat, te titreeren met 0.1 n. NaOH.

In de laatste kolom der voorafgaande tabel zijn weer de hoeveelheden titreervloeistof genoemd, bij 5 cc. der vloeistoffen A—D te voegen om de gewenschte p_H te bereiken.

Deze methode levert volkomen dezelfde resultaten als de electrometrische. Ze is ook bruikbaar voor gekleurde en troebele vloeistoffen, zooals bacteriologische voedingsbodems, waarvoor een eenvoudige methode tot bepaling der p_H zeer gewenscht is, daar van zoo samengestelde mengsels de zuurgraad onmogelijk kan worden geregeld door toevoeging van berekende hoeveelheden zuur of alkali.

TITRATIES MET DE WATERSTOF-ELECTRODE.

Met behulp van bovengenoemde compensaties heb ik nog enkele titraties uitgevoerd, waarvoor geen geschikte kleurindicatoren bestaan. De teekens die de compensatie aangeven zijn ontleend aan de voorafgaande tabel.

BEPALING VAN AZIJNZUUR IN ACETATEN.

Deze titratie wordt uitgevoerd als die van zwakke basen, nl. door toevoeging van een overmaat zoutzuur en terugtitreeren dezer overmaat. In normaaloplossing wordt een scherpe sprong verkregen, zoodra al het zoutzuur is geneutraliseerd. Compensatie VI, 11.0.

Indien normaal azijnzuur meer dan 1 % van zijn aequivalent aan vrij anorganisch zuur bevat, dan wordt met deze compensatie een flinke uitslag van den electrometer waargenomen, die verdwijnt na toevoeging van de overeenkomstige hoeveelheid loog. Op deze wijze kan anorganisch zuur dus gevoelig worden aangetoond en bepaald.

TITRATIE VAN PYROPHOSPHATEN.

Pyrophosphorzuur is nog zwakker dan azijnzuur; bij toevoeging van n. HCl aan een pyrophosphaat-oplossing wordt dus een flinke sprong waargenomen, die dezelfde compensatie als azijnzuur vereischt.

Bij de vorming van secundair pyrophosphaat heeft een tweede sprong plaats; compensatie II, 2.5.

Primair pyrophosphaat geeft, zooals vroeger vermeld, een zeer zwakken sprong; compensatie V, 2.8.

AMMONIA.

Ofschoon ammonia als „vergift" voor de waterstof-electrode wordt opgegeven, heb ik chloorammonium op dezelfde wijze kunnen titreeren als met de kwikoxyde-electrode (zie aldaar).

De sprong valt echter juist buiten het gebied, dat met de zilverelectrode kan worden gecompenseerd.

ALKALOÏDEN.

De door mij onderzochte alkaloïden vertoonden de onaangename eigenschap, de negatieve lading der electrode vrij snel weg te nemen, en wel strychnine en chinine zeer snel, morphine en codeïne iets langzamer. De electrode, in een strychnine-oplossing gestoken, wees gedurende ± 5 sec. de juiste potentiaal aan, om daarna geleidelijk positiever te worden. Bij codeïne en morphine bleef zij ± 30 sec. constant. Een verklaring van dit verschijnsel heb ik niet kunnen vinden.

Een tweede lastige eigenschap is de langzame praecipitatie der vrije alkaloïden, waardoor de zuurgraad der oplossing eerst na enkele minuten constant wordt.

Overigens vertoonen de potentiaalcurven van alkaloïden het gewone verloop van neutralisatie van zwakke basen, nl. een sterken sprong bij het neutrale punt en een tweeden, iets minder sterken bij het eerste optreden van vrije loog. *Uit de plaats dezer sprongen kan het best worden afgeleid, welke indicatoren voor verschillende alkaloïde-titraties geschikt zijn.*

Bij de weinig oplosbare alkaloïden verloopt het deel der curve, dat met het vrijmaken der basen uit hun zouten correspondeert, vrij vlak; bij codeïne loopt het daarentegen vrij sterk op, zoodat vrije codeïne zich als een tamelijk sterke base gedraagt. Toch bleek mij gefractionneerde neutralisatie van morphine en codeine onmogelijk; alle sprongen werden bij dit mengsel vervlakt.

Morphine vertoonde weer het verschijnsel van morphinaatvorming.

Bisulfas en *bihydrochloras chinini* bleken in 0.05 n. oplossing sterk gehydrolyseerd te zijn, zoodat nauwelijks verschil in zuurgraad werd bemerkt bij toevoeging van vrij zoutzuur.

V. Titraties met behulp van de oxydatiepotentiaal.

Een platinablikje, in de oplossing van een oxydans of reductans gebracht, wordt door deze geladen met een positieve of negatieve potentiaal, alsof een zekere zuurstof- of waterstofconcentratie in de oplossing aanwezig was. (Dit valt niet te verwonderen, daar alle oxydaties en reducties afgiften van positieve of negatieve ladingen zijn, die ook door zuurstof en waterstof worden afgegeven wanneer zij in ionen worden omgezet).

De potentiaal, waartoe de electrode wordt geladen, wordt door een formule uitgedrukt, gelijkend op die van bladz. 2:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{c_1}{c_2},$$

waar n het aantal eenheden van lading is, door het aequivalent-gewicht van het oxydans af te geven; c_1 en c_2 zijn de concentraties van het oxydans en zijn reductieproduct (c. q. van het oxydatieproduct van het reductans en het reductans zelf). Is die verhouding 1, dan wordt de potentiaal E_0.

De potentiaal van een oplossing van oxydans is dus eerst

bepaald, wanneer een zekere hoeveelheid van het ontledingsproduct van het oxydans in de oplossing voorkomt. Wordt nu bij de oplossing van een oxydans een zekere hoeveelheid reductans gevoegd, dan zal eerst evenwicht ontstaan, als de reactie zóóver is verloopen, dat de oxydatiepotentiaal van het mengsel: [oxydans met zijn omzettingsproduct] en die van het mengsel: [reductans met zijn omzettingsproduct] gelijk zijn.

Een reactie zal dus practisch volledig verloopen, wanneer de oxydatiepotentiaal van het mengsel [1 deel oxydans : 999 deelen omzettingsproduct] hooger is dan die van [999 deelen omzettingsproduct van het reductans : 1 deel reductans].

Daar bij reacties, waarbij slechts één eenheid van lading wordt uitgewisseld, de oxydatiepotentiaal van het oxydans onder die omstandigheden $3 \times 0.058 = 0.174$ volt lager ligt dan zijn E_0, en die van het reductans even zooveel hooger, moeten de E_0 der reageerende stoffen 0.348 volt uiteenliggen, wil de reactie voor 99.9 % verloopen.

Daar dit verschil zeer groot is, verloopen slechts weinig oxydatie-reacties voor dit bedrag. En zelfs onder deze gunstige omstandigheden zijn de reacties voor electrometrische titraties niet zeer geschikt, evenmin als praecipitaties, die bij toevoeging van aequivalente hoeveelheden reagens voor 99.9 % verloopen, d. w. z. waarvan de neerslagen in water $^1/_{1000}$ n. oplosbaar zijn. Deze geven een sprong, die slechts even voor titraties te gebruiken is.

Bovendien worden de laatste sporen bij vele oxydatiereacties *uiterst* langzaam omgezet, zoodat de als constant waargenomen potentiaal dikwijls nog niet de juiste is, en een afwijking wordt gevonden, die den sprong in de curve nog meer vervlakt.

Voegt men hier nog bij, dat schudden van de electrode het potentiaal-evenwicht dikwijls belangrijk en vrij langdurig verstoort, dan doen zich de oxydatiereacties voor ons doel niet zeer voordeelig voor.

Toch heb ik getracht, voor enkele gevallen, waarvoor de

gewone analyse ook geen gemakkelijke methode weet, de potentiaalcurve vast te stellen.

BEPALING VAN ANTIMOON NAAST TIN.

De oxydatiepotentiaal [1]) stanni-stanno ligt veel lager dan die van het mengsel vijf- en drie-waardig antimoon, zoodat een Sb····· verbinding naast een stannizout zich door een reductans kan laten reduceeren, zonder dat het stannizout wordt aangetast.

Als reductans gebruikte ik een stanno-chloride-oplossing. Deze reageerde evenwel eerst met behoorlijke snelheid, toen aan de oplossing een overmaat joodkalium werd toegevoegd; het tamelijk snel vrijgemaakte jodium reageerde terstond met het stanno. Waargenomen werd dus niet de oxydatie-potentiaal van het Sb····· doch van het mengsel J – KJ, welke zich veel sneller aan het platina mededeelt.

Op deze wijze werd in 6 n. HCl een vrij behoorlijke sprong gevonden, te compenseeren met 0.1 n. KCl-calomel-electrode.

De stanno-chloride-oplossing moet telkens versch worden bereid uit de sterke oplossing in geconcentreerd zoutzuur en steeds worden gecontroleerd door titratie met jodium.

TITRATIE VAN FERRI NAAST CUPRI.

Hiervoor is reeds een titratie bekend [2]), waarbij het ferri door overmaat pyrophosphaat in zóó complexen vorm wordt overgebracht, dat het in azijnzure omgeving met KJ niet meer reageert, terwijl cupri dat wel doet.

In n. HCl is echter ferri een veel sterker oxydans dan cupri. Toch gaf de potentiaal-curve van het mengsel ferri-

---

[1]) Met oxydatiepotentiaal zonder meer wordt E_0 bedoeld.

[2]) Zie CLASSEN, Theorie und Praxis der Massanalyse.

cupri, bij reductie met Sn Cl_2, slechts enkele malen een even bruikbaren sprong.

Ook de gefractioneerde oxydatie van *sulfiet naast thiosulfaat* met jodium mocht mij niet gelukken; evenmin die van As_2O_3 *naast* Sb_2O_3 in bicarbonaat-tartraat omgeving.

AANHANGSEL.

OVER DE ELECTROMETRISCHE TITRATIE MET GEPOLARISEERDE ELECTRODE VOLGENS DUTOIT.

In de reeds vroeger genoemde studie van DUTOIT en VON WEISSE (bladz. 10) vonden deze schrijvers eenige opmerkelijke verschijnselen bij de titratie van kopersulfaat met ferrocyanide, welke verschijnselen zich bij andere titraties volgens zijn methode min of meer herhalen.

Van eenige dezer verschijnselen is in hun studie geen bevredigende verklaring gegeven, hetgeen mij aanleiding gaf, ze nader te bestudeeren, in de hoop een bevredigende oplossing te vinden.

Bij den invloed van vreemde stoffen op de titratie noemen schr. o. a. een sterke verhooging van de potentiaal der platina-electrode, teweeggebracht door toevoeging van belangrijke hoeveelheden chloriden.

De potentiaal van een $^1/_{150}$ n. $CuSO_4$-oplossing, zooals schr. gebruiken, ligt niet ver van die der n. KCl-calomel-electrode, terwijl de aanwezigheid van ongeveer n. chloride deze opvoert tot $\pm$ 0.250 Volt daarboven, „alsof de potentiaal aan de (als kathode gepolariseerde) electrode die van koper-cupro was". Alleen bij deze verhooging wordt het traject van den potentiaalsprong groot genoeg voor een titratie.

Ik heb in verschillende opgaven naar dergelijke hooge potentialen gezocht en vond deze alleen opgegeven bij een platina-electrode, zonder polarisatie in een sterk chloorhou-

dende cupri-cupro-oplossing gebracht [1]). Hier wordt dus niet anders waargenomen dan de oxydatiepotentiaal cupri-cupro, die in dit geval, door de uiterst geringe cupro-concentratie, welke het hooge chloride-gehalte der oplossing slechts toelaat, een groote hoogte bereikt.

Deze hooge potentiaal wijst op een verhouding cupri : cupro, waarbij metallisch koper niet in evenwicht kan zijn. Bij evenwicht met metallisch koper bevat een $^1/_{100}$ n. Cu··-oplossing een cuproconcentratie 0.7×10^{-3}, terwijl deze oxydatiepotentiaal een concentratie van $\pm 10^{-6}$ aanwijst. (Zie ABEGG, II, *1*, blz. 504 en 516). Aan den anderen kant is de vorming van cupro bij kathodische polarisatie zeer waarschijnlijk, zoodat bij aanwezigheid van chloriden *zich op de electrode in 't geheel geen koper afscheidt.* Dit kon ik nog bevestigen door de volgende proef:

De potentiaal van de draaiende platinaelectrode in een oplossing, $^1/_{50}$ n. aan $CuSO_4$ en n. aan KCl (rotatiesnelheid $\pm$ 600 toeren per minuut), welke met een stroom van 0.5 milli-ampère kathodisch werd gepolariseerd, werd bepaald ten opzichte van een koperelectrode in dezelfde vloeistof.

Het platinablikje was, niettegenstaande de kathodische polarisatie, + 0.403 volt positiever dan de koperelectrode; bij stilstaande electrode nam dit verschil af, door verarming van de kathodevloeistof aan cupri: bij afbreken van den stroom werd de electrode nog meer positief, waarschijnlijk zoowel door wegdiffundeeren van cupro als door opheffing van de verarming der kathodevloeistof.

Daarentegen was de potentiaal der platinaelectrode in een *chloorvrije* kopersulfaatoplossing −0.025 volt ten opzichte van de koperelectrode; dit kleine verschil zit waarschijnlijk weer in de verarming der vloeistof aan het oppervlak van het platina aan cupri-ionen.

---

[1]) POMA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, (5) 18, I, pag. 132—138 en 192—197 (1909).

Na verwisselen der electroden werd in KCl-oplossing hetzelfde verschil gevonden; in chloorvrije oplossing werd het platina positief t. o. v. het koper, waarschijnlijk doordat het (uiterst kleine) koperlaagje verdween.

Hiermede is het veronderstelde wel practisch bewezen.

Voorts hebben schr. bemerkt, dat onder invloed van den polarisatiestroom een tekort aan koper in de oplossing werd gevonden, 20—30 maal grooter dan uit de berekening der afscheiding door den gepasseerden stroom volgens de wet van FARADAY zou volgen. Bij te zwakken stroom daarentegen worden de uitkomsten te hoog.

Om dit verschijnsel te verklaren, is een nadere beschouwing noodig van hetgeen aan de kathode gebeurt.

Elke kathodische polarisatie maakt de vloeistof om de electrode armer aan de te ontladen ionen. Ook bij snelle beweging der kathode blijft een dun laagje vloeistof over, waarin dit verschijnsel plaats heeft.

Nu kunnen zich twee gevallen voordoen:

1°. De concentratie van de te ontladen kationen in de oplossing is zoo groot, dat de diffusie, die door het genoemde dunne laagje naar de electrode plaats vindt, in staat is de ontladen ionen aan te vullen. In dit geval bevat ook de vloeistof, direct aan de electrode grenzende, een zekere concentratie kationen.

2°. De diffusie kan de ontlading *niet* bijhouden. De vloeistof aan de kathode-oppervlakte is dan vrij van de ontladen kationen, terwijl bovendien andere kationen moeten worden ontladen, hetgeen bij een lagere potentiaal moet geschieden.

Welk dezer gevallen zich voordoet hangt, bij gelijke roersnelheid, af 1°. van de concentratie der kationen, 2°. van de stroomsterkte.

Het is duidelijk, dat bij elke concentratie een stroomsterkte behoort, die juist de grens tusschen de twee gevallen vormt. Deze wordt *grensstroom* genoemd.

Omgekeerd bestaat bij elke stroomsterkte een concentratie, waarbij de aangewende stroom grensstroom wordt.

Wat zal nu gebeuren, wanneer een kathode steekt in een oplossing, waarvan de koperionen geleidelijk worden weggenomen?

De „kritieke" concentratie kan worden bereikt: 1^0. vóór, 2^0. tijdens en 3^0. na de toevoeging van een aequivalente hoeveelheid praecipiteermiddel. Dit hangt af van de stroomsterkte. Is deze groot genoeg voor het eerste geval, dan is de vloeistof om de kathode kopervrij vóór het einde der reactie. De potentiaal der electrode zal plotseling sterk dalen, daar zij, bij gebrek aan koperionen, door andere, bijv. waterstofionen zal worden bepaald.

Is de stroomsterkte daarentegen zoo klein, dat de koperconcentratie, na het einde der reactie, de ontlading nog door diffusie kan gaande houden, dan vindt bij het einde der reactie de gewone sprong plaats; bij het bereiken der „kritieke" concentratie evenwel treedt evenals in het vorige geval een veel sterkere sprong op.

Nu bleek mij de sprong, bij afwezigheid van polarisatie, zeer vaag te zijn, wellicht doordat tegelijk met de cupri-ionen ook de cupro- uit de oplossing verdwijnen en de verhouding dezer twee concentraties, die de potentiaal bepaalt, daardoor minder verandert. De waargenomen sterke sprong is dus niet anders dan het punt, waarop de stroom voor de dan optredende concentratie „grensstroom" wordt.

Door proeven heb ik deze veronderstellingen bevestigd:

1^0 Een 10^{-4} n. koperoplossing in n. KCl gaf aan de draaiende platina-electrode de volgende potentialen, (tegen de 0.1 n. KCl-calomel-electrode):

Stroomsterkte [1]) in milliampère	Potentiaal
0	+ 0.093
0.15	+ 0.070
0.2	+ 0.050
0.25	+ 0.020
0.3	− 0.035
0.4	− 0.080
0.5	− 0.200
0.65	− 0.300

Bij 0.3—0.5 milliampère zien wij dus een sterke afname van de potentiaal, dus van de cupriconcentratie.

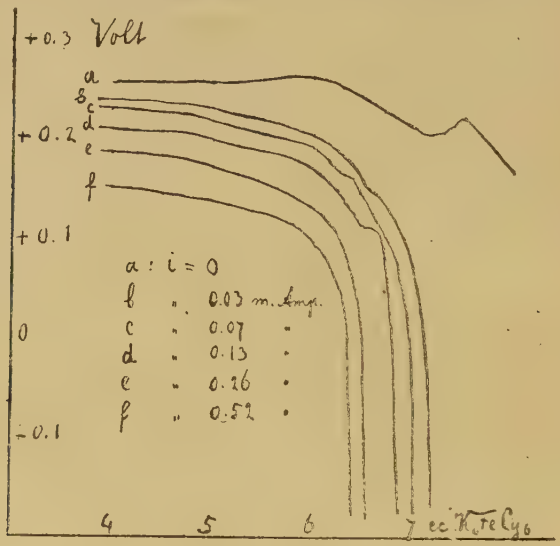

FIG. 7.

Na toevoeging van 10^{-3} n. $K_4Fe(CN)_6$ werd de proef herhaald; de potentiaal was bij:

0.05	m.A.	−0.013
0.16	„	−0.025
0.22	„	−0.034
0.26	„	−0.143
0.5	„	−0.200

[1]) De stroomsterkten werden verkregen door in een batterijstroom van 8 volt een bekenden, grooten weerstand te schakelen, terwijl zij nu en dan met een ampèremeter zijn getoetst.

De grensstroom was dus bereikt bij ongeveer 0.25 m.A. Een tweede proef gaf 0.15 m.A.

Het verschijnsel beantwoordt dus geheel aan bovengenoemde veronderstelling.

Tenslotte deed ik nog enkele titraties bij verschillende stroomsterkte, onder afsluiting van de lucht door een CO_2-stroom.

Zooals uit fig. 7 blijkt begint de potentiaal-daling voor alle stroomsterkten tegelijk, om dan voor de sterkste stroomen spoedig in een sprong over te gaan, terwijl bij de zwakkere stroomen de eerste daling zich langzaam en onregelmatig voortzet, om eerst later in den sprong te veranderen. De titratie zonder stroom vertoont het laatste verschijnsel eveneens, doch zonder den sprong.

Uit deze proeven laat zich besluiten, dat de titratie volgens DUTOIT *een empirische methode is, die in sterke mate wordt beheerscht door factoren, buiten den aard der reactie gelegen, zoodat de aangegeven werkwijze stipt moet worden gevolgd.*

Of een dergelijke methode te verkiezen is, lijkt mij zeer de vraag.

STELLINGEN

I.

Voor een wetenschappelijke bestudeering der keuze van kleurindicatoren is de electrometrische titratie met de waterstofelectrode de meest rationeele methode.

II.

De vervanging van de potentiaal-compensatie volgens POGGENDORF door compensatie met een electrode van bekende electromotorische kracht brengt voor vele electrometrische titraties een groote vereenvoudiging mede.

III.

De electrometrische titratie volgens DUTOIT met gepolariseerde electrode schept groote complicaties, waartegen de voordeelen niet opwegen.

IV.

De pharmacopee dient zich niet slechts te bepalen tot die onderzoekingsmethoden, die binnen het bereik van alle apothekers liggen.

V.

De oplossing van het vraagstuk, hoe de apotheker de meest betrouwbare geneesmiddelen kan leveren, moet worden gevonden in concentratie van bereiding en onderzoek.

VI.

Bij een wetenschappelijke studie der artsenijbereidkunde moet de pharmacodynamie een eerste plaats innemen.

VII.

In tijden van voedselschaarschte is het gebruik van natuurboter door gezonde volwassenen overbodig en dus onverantwoordelijk tegenover de voedselvoorziening van jonge kinderen.

VIII.

Het microscopisch onderzoek van urine dient alleen door den medicus te geschieden.

IX.

Voor een rationeele bereiding van voedingsbodems voor bacteriën dient de zuurgraad na afloop der geheele bereiding met de waterstofelectrode te worden bepaald.

X.

De cultuur van geneeskruiden, voor welker gebruik een bepaalde herkomst of ouderdom is voorgeschreven, dient zoover mogelijk onder contrôle van apothekers te geschieden.

XI.

De „Sal" methode voor de vetbepaling in melk bevat een principiëele fout door de afscheiding van butylalcohol met het vet, welke fout in het voorschrift is gecompenseerd door vermindering der hoeveelheid in onderzoek genomen melk.

XII.

De juistheid der bewering van VINES, dat de vloeistof der Nepenthes-bekers een ereptase bevat, valt te betwijfelen.

XIII.

Het combineeren van de doctoraten der Wis- en Natuurkundige faculteit is niet rationeel.